

P - 36.464

P.6151 Sp.

**3 4 6 3 3 8**

**Memoria descriptiva**



**para solicitar** PATENTE DE INVENCION **por 20 años**

**a nombre de** SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ

N.V.

**entidad / de nacionalidad** holandesa

**con domicilio en** Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

**por:** "UN PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACION DE OXIGENO Y  
OXISULFURO DE CARBONO DESDE GASES" (Clase Internacional  
C10k)

4-11-67

- 1 -

9 NOV.



El invento se refiere a un procedimiento para la eliminación de oxígeno y oxisulfuro de carbono desde gases.

5 Un ejemplo de gases que contienen oxígeno y oxisulfuro de carbono son los gases que contienen hidrógeno y monóxido de carbono que se pueden obtener, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento descrito en la memoria de la Patente británica nº 780.120 por combustión parcial de combustibles que contienen carbono. Se entiende  
10 en esta memoria que el término "combustibles que contienen carbono" incluye cualquier combustible que contiene carbono libre y/o químicamente combinado, tal como coque, carbón, gas natural, petróleo crudo y fracciones de petróleo crudas o refinadas; esta enumeración, sin embargo  
15 no es de ninguna manera restrictiva.

La combustión parcial tiene lugar con la ayuda de aire, con aire enriquecido con oxígeno, o con oxígeno, mientras que la combustión se conduce frecuentemente en la presencia de vapor de agua y/o dióxido de carbono añadidos.  
20

El hidrógeno y el monóxido de carbono son componentes importantes de los gases de combustión no purificados. Dependiendo de las condiciones de reacción y de la naturaleza y proporción de los materiales implicados en la  
25 reacción que son hechos pasar a la zona de combustión, también pueden estar presentes cantidades pequeñas o grandes de otros componentes, tales como nitrógeno, oxígeno, vapor de agua y dióxido de carbono. En muchos casos, los combustibles que contienen carbono incorporan azufre, y  
30 por lo tanto, en los gases de combustión no purificados



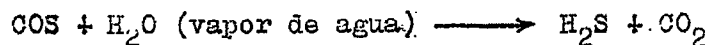
de dichos combustibles también aparecen contaminantes indeseables que contienen azufre, tales como sulfuro de hidrógeno y oxisulfuro de carbono. La cantidad de oxisulfuro de carbono en los gases de combustión no purificados es usualmente relativamente grande; en la mayor parte de los casos, del 2 al 10% de la cantidad total del azufre presente en el gas aparece en la forma de oxisulfuro de carbono.

Los gases que contienen hidrógeno y monóxido de carbono, antes mencionados, están disponibles en enormes cantidades. Por lo tanto, un método económicamente justificado para la eliminación de los compuestos indeseables de azufre es de gran importancia.

En lo que sigue, se entiende que el término "catalizador de hidrogenación para la conversión de oxígeno" incluye cualquier catalizador capaz de catalizar la siguiente reacción:



En lo que sigue, se entiende que el término "catalizador para la conversión de oxisulfuro de carbono" incluye cualquier catalizador capaz de catalizar al menos una de las siguientes reacciones:



Se conocen procedimientos para hacer pasar gases que contienen oxisulfuro de carbono y oxígeno sobre un catalizador para la conversión de oxisulfuro de carbono. Después de la conversión, el sulfuro de hidrógeno forma-



do a partir del oxisulfuro de carbono es eliminado de los gases; como regla general, esta eliminación tiene lugar con la ayuda de un absorbente líquido a una temperatura entre 10 y 70°C. Como la conversión del oxisulfuro de carbono tiene lugar generalmente a una temperatura entre 150 y 350°C, se plantea el problema de que los gases que contienen sulfuro de hidrógeno han de ser enfriados antes de que puedan ser puestos en contacto con el absorbente líquido. Además de ello, los gases de combustión no purificados contienen usualmente tanta cantidad de sulfuro de hidrógeno que antes de la conversión del oxisulfuro de carbono, el sulfuro de hidrógeno ha de ser eliminado del gas, lo cual, como regla general, se efectúa también con un absorbente líquido a una temperatura entre 10 y 70°C. El resultado evidente es que después de la última eliminación, los gases han de ser calentados hasta una temperatura entre 150 y 350°C, antes de que pueda ser convertido el oxisulfuro de carbono. Después de la conversión del oxisulfuro de carbono, los gases deben ser enfriados de nuevo por lo tanto, para eliminar el sulfuro de hidrógeno formado, a una temperatura entre 10 y 70°C.

Evidentemente, los calentamientos y enfriamientos antes mencionados de los gases exigen la instalación de cambiadores de calor relativamente costosos, y por lo tanto se han buscado procedimientos que permitan que la conversión del oxisulfuro de carbono se conduzca a una temperatura menos alta. Esto, sin embargo, presentaba dificultades especiales. Ahora bien, cuando la temperatura a la que tiene lugar la conversión del oxisulfuro de car

346338



5 bono es disminuída simplemente hasta por debajo de 150°C, resulta que aparecen fenómenos indeseables. En efecto, cuando el catalizador para la conversión de oxisulfuro de carbono contiene un soporte, cargado o no con un metal de los grupos VI ó VIII del Sistema Periódico de los Elementos, se encuentra que a temperaturas por debajo de

10 aproximadamente 150°C se deposita azufre elemental sobre el catalizador, como resultado de lo cual disminuye muy rápidamente la actividad del catalizador. Cuando el catalizador para la conversión de oxisulfuro de carbono es una solución acuosa muy concentrada de fosfato de metal de alcalino, que tiene una concentración de iones hidrógeno que corresponde a un pH medido de al menos 9, tal como se describe en la solicitud de Patente holandesa

15 pendiente nº 6510730, resulta entonces que la disminución de actividad de conversión de la solución es relativamente rápida.

20 Se ha encontrado que en los dos casos anteriormente mencionados, el oxígeno presente en los gases es la causa de los fenómenos indeseables antes mencionados, en el primer caso por el hecho de que oxida al sulfuro de hidrógeno a azufre elemental, y en el último caso a causa de que disminuye la actividad de conversión de la solución de fosfato ya que, bajo las condiciones de hidrólisis, el oxígeno presente conduce a la formación de sulfato, que reduce el pH de la solución.

25

Por lo tanto, si se desea convertir oxisulfuro de carbono a temperatura relativamente baja, el oxígeno deberá ser eliminado previamente.

30 Así, el invento se refiere a un procedimiento para

9 NOV.



la eliminación de oxígeno y oxisulfuro de carbono desde gases, caracterizado por que los gases son puestos en contacto con un catalizador de hidrogenación para la conversión de oxígeno, después de lo cual los gases sustancialmente exentos de oxígeno son puestos en contacto con un catalizador para la conversión de oxisulfuro de carbono.

La ventaja del procedimiento de acuerdo con el invento es la de que orilla las dificultades especiales antes mencionadas, de forma que se evitan los fenómenos indeseables anteriormente descritos, y la conversión de oxisulfuro de carbono puede tener lugar a temperatura relativamente baja. Como resultado de ello, el problema de la necesidad de costosos cambiadores de calor se reduce considerablemente.

De acuerdo con una realización preferida del procedimiento, se utiliza un catalizador de hidrogenación sulfurado para la eliminación de oxígeno. Preferiblemente, el catalizador de hidrogenación sulfurado contiene uno o más metales de los grupos VI y/o VIII del Sistema Periódico de los Elementos. En particular, se prefiere la utilización de un catalizador de hidrogenación sulfurado que contiene molibdato de cobalto sulfurado sobre alúmina.

La utilización de un catalizador de hidrogenación sulfurado tiene la ventaja de que se puede escoger una temperatura por debajo de 150°C para la eliminación de oxígeno desde los gases. Dicha temperatura relativamente baja es muy atractiva, ya que entonces se puede reducir hasta un mínimo el intercambio de calor. Se concede la máxima preferencia a un procedimiento en el que la temperatura de los gases, durante el contacto con el cata-



5 lizador de hidrogenación para la conversión de oxígeno, se encuentra entre 70 y 120°C. Dichas bajas temperaturas se pueden lograr fácilmente utilizando un catalizador de hidrogenación sulfurado que contiene molibdato de cobalto sulfurado sobre alúmina.

10 Tal como ya se ha dicho antes, se pueden escoger temperaturas relativamente bajas para la conversión catalítica de oxisulfuro de carbono, debido a la eliminación de oxígeno en la etapa precedente. Se ha encontrado que ahora se puede escoger una temperatura que se encuentra entre 80 y 120°C.

15 Ambos márgenes de temperatura antes mencionados son muy convenientes por el hecho de que son muy bajos, como resultado de lo cual los gases apenas necesitan ser enfriados si se desea eliminar de ellos sulfuro de hidrógeno a temperaturas entre 10 y 70°C.

20 Como una ventaja adicional del procedimiento del invento, se observó que durante la eliminación de oxígeno con la ayuda de un catalizador de hidrogenación, ya tiene lugar una conversión parcial de oxisulfuro de carbono. Después del contacto con este catalizador, los gases son puestos en contacto con un catalizador para la conversión de oxisulfuro de carbono para completar la conversión. Co  
25 mo este último catalizador, se deberá emplear preferiblemente alúmina, teniendo esta última una actividad de conversión muy alta. Esta actividad de conversión aumenta con el área de superficie específica del catalizador, dándose preferencia a una alúmina que tiene un área de superficie específica mayor de 50 m<sup>2</sup>/gramo.

30 Otra realización preferida del procedimiento es



5 aquella en que la alúmina contiene uno o más óxidos de metales de los grupos VI y/o VIII del Sistema Periódico de los Elementos, preferiblemente molibdato de cobalto. Dichos catalizadores son capaces no solamente de descomponer el oxisulfuro de carbono, sino también de hidrogenar o descomponer por hidrogenación ciertos otros contaminantes, tales como compuestos insaturados, que pueden estar presentes en los gases que han de ser tratados.

10 Otra realización preferida del procedimiento es aquella en que el catalizador para la conversión de oxisulfuro de carbono es una solución acuosa muy concentrada de fosfato de metal alcalino, que posea una concentración de iones hidrógeno que corresponde a un pH medido de al menos 9. Esta realización preferida está descrita en la solicitud de Patente holandesa pendiente nº 6510730, y comprende un procedimiento que permite que el oxisulfuro de carbono sea eliminado a temperaturas atractivamente bajas, por ejemplo entre 80 y 120°C. Tal como ya se ha indicado anteriormente, no tiene lugar formación de sulfatos en la solución de fosfato como resultado de la eliminación de oxígeno, y, de esta manera, esta solución retiene su actividad.

25 Ya que como resultado de la viscosidad relativamente alta de la solución muy concentrada de fosfato de metal alcalino, se requiere mucha energía de mezclado para una hidrólisis rápida del oxisulfuro de carbono, la solución de fosfato de metal alcalino estará incorporada preferiblemente en un material de soporte o vehículo. Esta realización preferida está descrita en la solicitud de Patente holandesa pendiente nº 6515994. Se ha encontrado

346338



que el material de soporte preferido es la alúmina, en vista de los altos grados de conversión que se pueden lograr con ella, en particular cuando la alúmina posee un área de superficie específica de más de 50 m<sup>2</sup>/g.

5 El invento proporciona la posibilidad de omitir, preferiblemente después del contacto con el catalizador de hidrogenación para la conversión de oxígeno, el calentamiento o enfriamiento de los gases sustancialmente libres o exentos de oxígeno, antes de que estos sean puestos en contacto con el catalizador para la conversión de oxisulfuro de carbono, y la posibilidad de hacer que ambos contactos tengan lugar al menos virtualmente con la misma velocidad espacial lineal aparente.

15 Una ventaja de la última posibilidad es que ambos catalizadores pueden ser incorporados entonces en un único reactor, que tiene el mismo diámetro por toda su longitud, siendo posible al mismo tiempo variar la altura del lecho de cada catalizador, dependiendo de la velocidad espacial deseada para los dos catalizadores. La velocidad espacial puede variar dentro de amplios límites, por ejemplo entre 100 y 20.000 m<sup>3</sup> en condiciones normales de gas por metro cúbico de catalizador y por hora. Los dos contactos se efectúan preferiblemente con velocidades espaciales entre 1000 y 5.000 m<sup>3</sup> en condiciones normales de gas por metro cúbico de catalizador y por hora, ya que en este margen se han obtenido resultados muy buenos.

25 El invento será explicado ahora con la ayuda de los ejemplos seguidamente descritos.

30 EJEMPLO I. - En este ejemplo, se investiga en qué extensión se puede utilizar un catalizador para la conver-



5 sión de COS, el cual catalizador contiene molibdato de cobalto sobre alúmina, a temperaturas bastante bajas, para la conversión de  $O_2$ . Los experimentos se realizan a una presión de 10 atmósferas absolutas en un pequeño reactor con una capacidad o volumen de  $10 \text{ cm}^3$ . Los resultados de los experimentos están enumerados en la Tabla I siguiente.

Tabla I (conversión de  $O_2$ )

Composición de la mezcla de gases % en volumen	Catalizador	Velocidad es $\text{m}^3$ en condiciones normales hora	Conversión de $O_2$ (%)		Depósitos de azufre sobre el catalizador
			A $80^\circ\text{C}$	A $120^\circ\text{C}$	
$O_2$ 0,5	Co/Mo/ $Al_2O_3$	4000	10	20	Si
$H_2S$ 0,5					
$N_2$ 2,0	el mismo después de sulfuración	4000	100	100	no
$H_2$ 97,0					

15 La Tabla I muestra que el molibdato de cobalto sobre alúmina propiamente dicho es inapropiado para la hidrogenación de oxígeno a temperaturas bastante bajas, es decir a las temperaturas entre  $80^\circ\text{C}$  y  $120^\circ\text{C}$  empleadas. Además de ello, se deposita azufre sobre el catalizador, lo cual da como resultado una disminución de actividad del catalizador. Sin embargo, en forma sulfurada, este último catalizador muestra ser muy activo para la conversión de  $O_2$ .

20 La Tabla II muestra en qué extensión se pueden uti-

346338



lizar los dos catalizadores para la conversión de oxisulfuro de carbono. En este caso, la presión era de 20 atmósferas absolutas.

Tabla II (conversión de COS)

Composición de la mezcla de gases, % en volumen	Catalizador	Constante de velocidad de reacción de primer orden, K, a una temperatura del reactor de				
		70°C	80°C	90°C	95°C	110°C
COS	0,5 Co/Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	182	-	887	-	2732
O <sub>2</sub>	0,0					
H <sub>2</sub> S	1,0 el mismo, después de sulfuración	-	144	260	341	504
CO <sub>2</sub>	8,0					
H <sub>2</sub>	90,5					

La constante de velocidad de reacción K está definida como

$$K = VS \left\{ - \ln (1-f) \right\}$$

en la que VS representa la velocidad espacial y f la fracción de COS convertido. El tamaño de partículas del catalizador se encontraba entre las que pasan por los tamices entre 50 y 100 mallas.

A partir de la Tabla II se obtiene la conclusión de que la actividad de conversión de COS del catalizador de molibdato de cobalto sobre alúmina después de la sulfuración, es considerablemente menor que la actividad antes de la sulfuración.

A partir de los experimentos registrados en las Ta-

346338



blas I y II, se obtiene la conclusión, por lo tanto, de que el oxígeno debería ser eliminado de los gases con el fin de evitar que el azufre se deposite sobre el catalizador para la conversión de oxisulfuro de carbono, y hacer que el catalizador de hidrogenación utilizado para la eliminación de oxígeno también convierta parte del COS.

5

EJEMPLO II.- En este experimento, se comparan cinco catalizadores para la conversión de COS. Los experimentos se han conducido a una presión de 20 atmósferas absolutas y los resultados han sido reunidos en la Tabla III siguiente.

10

Tabla III

Composición de la mezcla de gases, % en volumen	Catalizador	K, a una temperatura del reactor de 90°C
COS 0,5	Co/Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> después de sulfuración	260
O <sub>2</sub> 0,0	Co/Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> propiamente dicho	887
H <sub>2</sub> S 1,0	Carbono activado impregnado con 4,2% en peso de K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1648
CO <sub>2</sub> 8,0	Alúmina	1960
H <sub>2</sub> 90,5	Alúmina impregnada con 1,9% en peso de K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3052

15

El tamaño de partículas de los cuatro catalizadores que contenían Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> también se encontraba entre los que pasan por los tamices entre 50 y 100 mallas.

20

A partir de los resultados registrados en la Tabla III se desprende la alúmina ya tiene una actividad de conversión considerablemente más alta que el catalizador de

346338



molibdato de cobalto sobre alúmina no sulfurado, mientras que se alcanza la mayor actividad impregnando la alúmina con la solución de fosfato de metal alcalino.

5 EJEMPLO III.- Los experimentos descritos en este ejemplo se realizaron en un pequeño reactor relleno con dos lechos separados de catalizador, a saber un lecho que consistía en 5 cm<sup>3</sup> de molibdato de cobalto sulfurado sobre alúmina, y un lecho que consistía en 2 cm<sup>3</sup> de alúmina. El tamaño de partículas de los dos catalizadores también se encontraba entre los que pasaban por los tamices entre 50 y 100 mallas. La mezcla de gas entró en contacto en primer lugar con el lecho de molibdato de cobalto sulfurado sobre alúmina, y subsiguientemente con el lecho de alúmina.

10 Los experimentos se condujeron a una presión de 10 atmósferas absolutas y con una velocidad espacial de 3000 m<sup>3</sup> en condiciones normales de gas por metro cúbico de catalizador y por hora. Los resultados de los experimentos están presentados en la Tabla IV siguiente.

20

Tabla IV

Composición de la mezcla de gases, % en volumen	Horas de experimento (acumuladas)	Temperatura del reactor, °C	% de conversión	
			O <sub>2</sub>	COS
COS	0,8	1000	100	100
O <sub>2</sub>	0,2	1228	100	99
H <sub>2</sub> S	0,8	1420	100	95
CO <sub>2</sub>	6,4	1588	100	90
N <sub>2</sub>	0,8			
H <sub>2</sub>	91,0			

25 6-11-67

346338



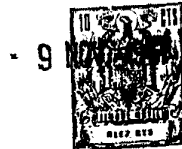
El punto de rocío de la mezcla de gas era de 60°C.

La Tabla IV muestra que tanto la conversión de O<sub>2</sub> como la de COS eran de 100% durante 1000 horas de experimento a una temperatura del reactor de 100°C. Una subsiguiente disminución de temperatura hasta 95°C dió como resultado una pequeña reducción de la conversión de COS, que era de 99% durante otras 228 horas de experimento. Seguidamente, la temperatura fué disminuída hasta 90°C, y fué mantenida en este nivel durante otras 192 horas, durante las cuales la conversión de COS era invariablemente de 95%. Sólo cuando la temperatura del reactor fué reducida hasta 85°C, la conversión de COS fué invariablemente de 90% durante otras 168 horas. Sin embargo, la conversión de oxígeno en estos cuatro experimentos permaneció invariablemente en 100%.

A partir de los experimentos descritos en este ejemplo se demuestra claramente, por lo tanto, que los catalizadores retienen su actividad durante un período muy largo, y que la actividad del catalizador para la conversión de COS por toda la duración de los experimentos dependía solamente de la temperatura. Además, se ha mostrado que es posible hacer que la hidrogenación de oxígeno y la conversión de COS tengan lugar a la misma temperatura y con la misma velocidad espacial lineal aparente.

La presente solicitud que corresponde a la formulada en Holanda, con fecha 24 de Octubre de 1966, bajo el número 66-15007, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

346338



H O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5

1.- Un procedimiento para la eliminación de oxígeno y oxisulfuro de carbono desde gases, caracterizado por que los gases son puestos en contacto con un catalizador de hidrogenación para la conversión de oxígeno, después de lo cual los gases sustancialmente exentos o libres de oxígeno son puestos en contacto con un catalizador para la conversión de oxisulfuro de carbono.

10

2.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que el catalizador de hidrogenación para la conversión de oxígeno es un catalizador de hidrogenación sulfurado.

15

3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que el catalizador de hidrogenación sulfurado contiene uno o más metales de los grupos VI y/o VIII del Sistema Periódico de los Elementos.

20

4.- Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que el catalizador de hidrogenación sulfurado contiene molibdato de cobalto sulfurado sobre alúmina.

25

5.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que el catalizador para la conversión de oxisulfuro de carbono es

6-11-67

- 15 -

346338

9 NOV



alúmina.

6.- Un procedimiento según la reivindicación 5, ca-  
racterizado por que la alúmina tiene un área de superfi-  
cie específica de más de 50 m<sup>2</sup>/gramo.

5 7.- Un procedimiento según las reivindicaciones 5  
ó 6, caracterizado por que la alúmina contiene uno o más  
óxidos de metales de los grupos VI y/o VIII del Sistema  
Periódico de los Elementos.

10 8.- Un procedimiento según la reivindicación 7, ca-  
racterizado por que la alúmina contiene molibdato de co-  
balto.

15 9.- Un procedimiento según una cualquiera de las  
reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el catali-  
zador para la conversión de oxisulfuro de carbono es una  
solución acuosa muy concentrada de fosfato de metal alcali-  
no que posee una concentración de iones hidrógeno que  
corresponde a un pH medido de al menos 9.

20 10.- Un procedimiento según la reivindicación 9,  
caracterizado por que la solución de fosfato de metal al-  
calino está incorporada en un material de soporte.

11.- Un procedimiento según la reivindicación 10,  
caracterizado por que el material de soporte es alúmina.

25 12.- Un procedimiento según la reivindicación 11,  
caracterizado por que la alúmina tiene un área de super-  
ficie de más de 50 m<sup>2</sup>/gramo.

30 13.- Un procedimiento según una cualquiera de las  
reivindicaciones 1 a 8 y 10 a 12, caracterizado por que  
después del contacto con el catalizador de hidrogenación  
para la conversión de oxígeno, los gases sustancialmente  
libres o exentos de oxígeno son puestos en contacto direc

346338



5 tamente con el catalizador para la conversión de oxisulfuro de carbono, y que ambos contactos tienen lugar al menos virtualmente con la misma velocidad espacial lineal aparente, eligiéndose la velocidad espacial lineal dentro del margen entre 1000 y 5000 m<sup>3</sup> en condiciones normales de gas por metro cúbico de catalizador y por hora.

14.- Un procedimiento para la eliminación de oxígeno y oxisulfuro de carbono desde gases.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines especificados.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 9 NOV. 1967  
P. A.

Atención de...  
*[Handwritten signature]*

346338

6-11-67  
IAS/.