

348646

P.- 37.184

Case 1192

104 FEB 1968

**Memoria descriptiva**



para solicitar PATENTE DE INVENCIÓN por 20 años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

entidad / ~~nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois,  
Estados Unidos de América,

por: " UN PROCEDIMIENTO PARA REGENERAR UN CATALIZADOR SOLIDO "  
(Clase Internacional B01j)



La presente invención describe un procedimiento para regenerar un catalizador sólido que ha sido desactivado por el azufre. Específicamente, la presente invención proporciona un procedimiento que elimina el problema de desactivación que hasta aquí ha complicado los procedimientos que emplean un catalizador de oxidación sólido para oxidar una solución de sulfuro. El problema es particularmente agudo cuando tales procedimientos se operan en condiciones para efectuar la oxidación de prácticamente todo el sulfuro de la solución. Este problema de desactivación esencialmente implica la deposición de azufre elemental sobre los catalizadores sólidos. Este azufre depositado bloquea el acceso de los reactantes a los puntos activos de la superficie catalítica y desactiva el catalizador. El concepto de la presente invención nace del reconocimiento de que, en condiciones apropiadas, el azufre depositado y la solución de sulfuro reaccionarán para formar un compuesto de polisulfuro soluble. Esta reacción de polisulfuro se utiliza en la presente invención para arrancar el azufre depositado del catalizador sólido, reactivando así al catalizador. Otra característica de la presente invención es que la solución de sulfuro que ha de ser oxidada se puede utilizar para efectuar la reactivación, simplificando así grandemente el procedimiento resultante.

Normalmente se dispone de grandes cantidades de soluciones indeseables de sulfuro procedentes de distintos orígenes industriales. En particular las soluciones acuosas que contienen sulfuro de hidrógeno son indeseables productos secundarios de muchos procedimientos industriales económicamente importantes, en las industrias químicas, del



petróleo y del acero. Por ejemplo, en la industria del petróleo, se producen grandes cantidades de soluciones de sulfuro en procedimientos tales como hidrorefino, hidrocrackeo y reformado. Una característica común a todos estos tratamientos del petróleo es que trabajan con fracciones de petróleo tales como aceite de pizarras, aceite de alquitrán de hulla, o aceite crudo, que invariablemente contienen cantidades de compuestos de azufre inorgánicos y orgánicos. Durante el transcurso de estos procedimientos del petróleo, los compuestos orgánicos de azufre se convierten en sulfuro de hidrógeno e hidrocarburos. Por lo menos una parte de éste sulfuro de hidrógeno es típicamente separada en estos procedimientos mediante la absorción en una solución adecuada. En gran parte, estas soluciones son soluciones acuosas alcalinas, y su eliminación plantea problemas debido a su potencialmente elevada demanda de oxígeno biológico, que es debida principalmente a la presencia de ión sulfuro. En el caso de hidrorefino de destilados de petróleo se producen grandes cantidades de amoníaco y sulfuro de hidrógeno. Estos son generalmente absorbidos en una solución acuosa que se retira del sistema. Análogamente el endulzamiento del gas natural con un fluido de lavado adecuado, tal como monoetanolamina, produce también una solución contaminada con ión sulfuro.

El compuesto de sulfuro presente en estas soluciones está generalmente en forma de sal de una base fuerte tal como sulfuro amónico, sulfuro sódico o sulfuro potásico, que pueden estar ionizados en grados diferentes. Además, el compuesto de sulfuro puede estar presente en el mismo tipo de asociación polar que caracteriza, por ejemplo, a las so-

4 FEB.



5 Luciones de sulfuro de hidrogeno en dietanolamina. Debido a su naturaleza polar, el sulfuro de hidrógeno es soluble en soluciones acuosas en un grado considerable incluso en ausencia de agentes que aumenten su solubilidad. Por ejemplo, a 20° C y una atmósfera de presión, en 1 ml. de agua se disolverán 2,5 ml. de sulfuro de hidrógeno. Por tanto el sulfuro de hidrógeno está dentro de la clase de compuestos de sulfuro presentes en éstas soluciones.

10 En años recientes se ha dirigido la atención al problema de encontrar medios para convertir estos compuestos de sulfuro en formas que tengan menos demanda de oxígeno, y, si es posible, en una forma que tenga un valor económico sustancial. La presente invención proporciona una mejora en un procedimiento para convertir estos compuestos de sulfuro, cuyo  
15 procedimiento puede ser utilizado, si se desea, para transformarlos en azufre elemental con valor. Alternativamente, se pueden convertir en compuestos de azufre con reducida demanda de oxígeno adecuados para su descarga en rios y corrientes. Básicamente, la presente invención consiste en un procedimiento simplificado para regenerar un catalizador sólido  
20 que se utiliza en éste procedimiento y que ha sido desactivado por la deposición de azufre. De éste modo, la invención proporciona una mejora sustancial en el tratamiento de tales soluciones de sulfuro, tanto si se realizan para disminuir  
25 la demanda de oxígeno biológico, como para obtener azufre elemental.

30 En consecuencia, la presente invención proporciona un procedimiento para regenerar un catalizador sólido que ha sido desactivado por la deposición de azufre encima, que consiste en poner en contacto dicho catalizador con una so-



lución de sulfuro, efectuando así la sustancial conversión de dicho sulfuro en un polisulfuro soluble, y recuperando dicho compuesto de polisulfuro.

5 Un aspecto importante del procedimiento de la presente invención se refiere a su empleo en conjunción con un procedimiento para la oxidación de un compuesto soluble de sulfuro. En el último procedimiento, una solución del compuesto de sulfuro se pone en contacto con oxígeno en presencia de un catalizador de oxidación sólido en una zona de  
10 reacción en condiciones para efectuar la oxidación de sustancialmente todo el compuesto de sulfuro. En este procedimiento, por lo menos parte del producto de la reacción de oxidación es azufre elemental y, inevitablemente, una parte de este azufre se deposita sobre el catalizador de oxidación  
15 sólido. Estos depósitos ensucian el catalizador e interfieren con la reacción de oxidación. La mejora de la presente invención incluye el parar periódicamente la introducción de oxígeno en la zona de reacción, mientras se continua el paso de la solución de compuesto de sulfuro en condiciones  
20 que efectúan la formación de polisulfuro entre el azufre depositado y el compuesto de sulfuro. En consecuencia, este procedimiento origina la eliminación del azufre depositado, reactivando así al catalizador y aumentando el rendimiento en azufre elemental.

25 Otros aspectos y objetos de la presente invención se refieren a las soluciones particulares de sulfuro, las composiciones catalíticas, las condiciones del procedimiento y las configuraciones del procedimiento.

30 Una ventaja destacada de la presente invención es la capacidad de utilizar, si se desea, la solución que su-



fre el tratamiento para efectuar la deseada reactivación del catalizador. Esto está en marcado contraste con las enseñanzas de la técnica anterior que generalmente recomiendan un procedimiento de combustión, o un procedimiento de vaporización del azufre, con el fin de eliminar el azufre depositado.

En consecuencia, una ventaja de la presente invención es la sencillez del procedimiento resultante. Otra ventaja es el uso de una solución barata de sulfuro, que generalmente es una corriente residual, para realizar la eliminación del azufre depositado. Aún otra ventaja es la capacidad de la presente invención para recuperar fácilmente, si se desea, el azufre elemental que ha sido retirado del catalizador mediante el tratamiento adecuado como se explica más adelante.

La solución que contiene el sulfuro que debe ser oxidado puede provenir de cualquier operación industrial como aquellas que corrientemente se realizan en las plantas químicas, refinarias y plantas de tratamiento de residuos. El disolvente utilizado para formar la solución puede ser acuoso alcoholico, cetónico, o cualquier otro disolvente polar orgánico adecuado. La solución es típicamente una solución acuosa y como tal se designa corrientemente como "agua residual". En algunos casos, se desea convertir los compuestos de sulfuro contenidos en ésta solución en el correspondiente sulfito, tiosulfato, sulfato y ditionato, los cuales están en estado altamente oxidado y por tanto tienen poca demanda para el oxígeno. Por otro lado, se puede desear convertir los compuestos de sulfuro en azufre elemental. En cualquier caso, el procedimiento mejorado de la presente



14  
invención puede realizar la deseada transformación. Además  
los compuestos de sulfuro están generalmente presentes en  
pequeñas concentraciones - por ejemplo, menos del 5% en pe-  
so de la solución - aunque la presente invención funciona  
5 bien con soluciones que tienen una concentración mayor de  
compuesto de sulfuro. Además, la solución típicamente contie-  
ne uno o más componentes que incrementan la solubilidad de  
los compuestos de sulfuro en la solución. Ejemplos de éstos  
son: amoníaco, sales metálicas de ácidos débiles tales como  
10 carbonatos, fosfatos, arseniados y boratos de metales alcali-  
linos; bases orgánicas tales como metil amina, etil amina,  
así como etanolamina y propanolamina; y otros bien conoci-  
dos en la técnica. Como se indicó anteriormente, una clase  
particularmente importante de soluciones son las soluciones  
15 acuosas amoniacaales de sulfuro de hidrógeno.

El oxígeno utilizado en el procedimiento de oxida-  
ción puede estar presente en cualquier forma adecuada, bien  
como tal o mezclado con otros gases. En un caso en el que  
se desea producir azufre elemental, se emplea oxígeno apro-  
ximadamente en la cantidad estequiométrica necesaria para  
20 efectuar ésta transformación. Usualmente se prefiere apro-  
ximadamente de 0'50 a 1'50 moles de oxígeno por cada mol de  
sulfuro. Alternativamente, si se desea reducir al mínimo la  
demanda de oxígeno de la solución con el fin de hacer posi-  
25 ble su descarga en las corrientes y ríos, el oxígeno está  
presente en cantidad en exceso de la cantidad estequiométri-  
ca para convertir el sulfuro en sulfato. En este caso se  
prefiere el oxígeno en una cantidad mayor que aproximadamen-  
te 2'0 moles de oxígeno por mol de sulfuro.

30 Como se indicó anteriormente, el proceso de oxida-



ción que concierne a la presente invención utiliza un catalizador sólido. Cualquier adecuado catalizador de oxidación sólido que sea capaz de realizar la oxidación prácticamente completa de los compuestos de sulfuro se puede utilizar en la presente invención. Dos clases de catalizadores particularmente preferidas para las reacciones de interés son los catalizadores de sulfuro metálicos y los catalizadores de stalocianinas metálicas, estando estos catalizadores preferidos sujetos a la desactivación debida a la deposición de azufre durante su uso.

Los catalizadores de sulfuros metálicos preferidos se eligen entre los sulfuros de níquel, cobalto y hierro, siendo el de níquel el preferido. En algunos casos, se pueden emplear mezclas de estos sulfuros metálicos. Aunque es posible utilizar la presente invención con un lecho catalítico de sulfuro metálico sólido, es preferible que el sulfuro metálico esté compuesto con un adecuado material soporte. Ejemplos de adecuados materiales soporte son: carbones orgánicos, tales como carbón de madera o carbón de huesos, que deben ser activados antes de su uso; alúmina; sílice; circonia; tierra de infusorios, bauxita, carbones; también otros materiales soporte inorgánicos, naturales o sintéticos, altamente porosos. Los materiales soporte preferidos son la alúmina y carbones orgánicos activados. Cualquier medio adecuado para componer el catalizador con el soporte puede ser utilizado incluyendo la impregnación mediante la inmersión del material soporte en una solución de una sal soluble del componente metálico deseado y, después, lavándolo y secándolo. El componente metálico puede después ser convertido en sulfuro mediante el tratamiento con sulfuro



de hidrógeno, preferiblemente a la temperatura ambiente. O el componente metálico puede ser utilizado como tal en el proceso, efectuándose la conversión a sulfuro durante la primera parte del tratamiento. En algunos casos, puede resultar conveniente calcinar al material soporte impregnado antes de sulfurarlo. En general, cuando el sulfuro metálico se compone con un material soporte, la cantidad en peso de componente metálico puede alcanzar hasta el 60 % o más del compuesto total. Sin embargo, se prefiere generalmente trabajar en el intervalo de alrededor del 10 % al 50 % aproximadamente en peso del compuesto total.

Otro catalizador preferido para usar en la presente invención es un catalizador de ftalocianina metálica compuesto con un adecuado material soporte. Los catalizadores de ftalocianina metálica particularmente preferidos son los de cobalto y vanadio. Otros catalizadores de ftalocianina metálica que pueden ser utilizados son los de hierro, níquel, cobre, molibdeno, manganeso y wolframio. Además, se puede utilizar cualquier derivado adecuado de la ftalocianina metálica, incluyendo los derivados sulfonados y los derivados carboxilados. El material soporte preferido es carbón activo. Otros materiales soporte y métodos para preparar los catalizadores de ftalocianina metálica son conocidos por la literatura publicada.

El procedimiento mejorado de la presente invención se puede realizar o en una operación discontinua o en operación continua. Un procedimiento particularmente preferido implica un sistema de lecho fijo en el que se dispone el catalizador en una zona de reacción. La solución de sulfuro se pasa a través fluyendo hacia arriba o hacia abajo, y el



14 FEB

oxígeno se pasa a través en contracorriente o en corriente paralela.

5 Cuando el procedimiento mejorado de la presente invención opera para producir cantidades sustanciales de azufre elemental, el azufre debe ser separado de la corriente de salida de la zona de reacción por un método conveniente tal como filtración, centrifugación, sedimentación o cualquier otra tecnica conocida. Si se desea, la corriente de salida de la zona de reacción puede pasarse a un sedimentador del azufre que debe ser mantenido a temperatura suficientemente elevada para que el azufre se aglomere. El azufre líquido puede ser retirado sencillamente mediante extracción de la fase líquida inmisible de azufre separada.

10 En algunos casos, puede ser conveniente operar el procedimiento asociado con la presente invención en un sistema múltiple con objeto de efectuar la total conversión del sulfuro. Por ejemplo, en algunos casos puede ser deseable operar la primera etapa de manera que se efectúe la producción de azufre, y someter la corriente de salida de esta primera etapa, después de separar el azufre, al tratamiento en una segunda etapa para oxidar el sulfuro remanente a sulfato, permitiendo así la descarga de esta corriente de salida en rios y corrientes. Además, debe tenerse en cuenta que, en algunos casos, la corriente de salida libre sustancialmente de sulfuro procedente del método mejorado de la presente invención puede ser reciclada al proceso industrial del que vino para su posterior uso allí.

15 La etapa de oxidación del procedimiento mejorado de la presente invención se efectua a cualquier temperatura adecuada que puede variar entre la temperatura ambiente



hasta alrededor de 200°C o más. Cuando el sistema funciona para producir azufre elemental se prefiere trabajar en el intervalo de unos 0°C a unos 100°C; Por otro lado, cuando el sistema funciona para producir sulfato, se prefiere trabajar en el intervalo de unos 100°C a unos 200°C.

La presión utilizada puede ser cualquiera que mantenga la solución de sulfuro en fase líquida. En general, se prefiere trabajar a presiones superiores a la atmosférica, y es particularmente adecuada una presión comprendida entre unas 1'7 y unas 5'1 atmosferas man.

La velocidad espacial horaria del líquido (VEHL) se define como el volumen de solución de sulfuro cargado en la zona de reacción por hora, dividido por el volumen total de catalizador dentro de la zona de oxidación. Es preferible trabajar con una VEHL comprendida entre 0'5 y 4'0 aproximadamente.

Al realizar la reacción de oxidación, el principal mecanismo de desactivación es la deposición de azufre elemental sobre el lecho catalítico. Este azufre depositado tiende a acumularse hasta el punto que comienza a impedir el acceso de los reactantes a los puntos activos de la superficie catalítica. En este momento, la caída de presión a través del lecho tiende a aumentar. Además, cuando el sistema trabaja para realizar la producción de azufre elemental disminuye la cantidad de azufre en la corriente de salida. Tanto el aumento de la caída de presión como la disminución de cantidad de azufre indican que la capacidad de conversión en azufre del lecho está disminuyendo. Por tanto la eficaz recuperación del azufre depositado puede restablecer el rendimiento de azufre notablemente disminuido



en tal procedimiento de obtención de azufre.

5 En esta adaptación preferida del procedimiento de la invención, es decir, la oxidación de los compuestos solubles de sulfuro, es necesario, con objeto de separar del catalizador del azufre depositado, parar periódicamente la entrada de oxígeno en la zona de oxidación. Aunque no es preciso hacerlo, en una variante, se puede reemplazar el oxígeno por un gas inerte tal como el nitrógeno con el fin de promover un contacto más íntimo de la solución de sulfuro regeneradora con el azufre depositado.

10 Se puede utilizar cualquier solución de sulfuro adecuada para realizar la deseada operación de regeneración. En algunos casos, puede ser una solución de sulfuro preparada especialmente para éste propósito. En otros casos puede ser una solución concentrada de sulfuro preparada a partir de sulfuro de hidrógeno y amoníaco que son típicamente obtenibles por la descomposición térmica de la corriente de salida, que contiene polisulfuro, de la zona de reacción durante la operación de regeneración, como se explicará más adelante. Sin embargo, se prefiere que la solución de sulfuro utilizada para la regeneración sea la misma que la que es oxidada durante la etapa de oxidación del procedimiento mejorado, pues ésta solución es fácilmente disponible y realizará convenientemente la deseada eliminación de azufre.

20 La operación de regeneración se puede realizar a las mismas temperaturas, presiones y velocidades espaciales que se indicaron anteriormente para la etapa de oxidación del procedimiento. Se prefiere, sin embargo, trabajar en la etapa de regeneración del ciclo a una temperatura mayor que la utilizada durante la etapa de oxidación del ciclo

30



con objeto de efectuar más fácilmente la formación del polisulfuro. Por esto, una temperatura aproximadamente de 50°C a 150°C más alta que la utilizada durante la etapa de oxidación del procedimiento es particularmente preferible.

5 Análogamente, en algunos casos puede ser conveniente trabajar a una velocidad espacial horaria del líquido mayor que la utilizada durante la etapa de oxidación con el fin de acelerar la eliminación del azufre depositado. Las velocidades espaciales preferidas están generalmente entre una y  
10 tres veces mayores que las utilizadas en la etapa de oxidación del ciclo. Análogamente, la presión se ajusta ordinariamente de acuerdo con la variación de temperatura con objeto de mantener la solución en la fase líquida.

15 Dos parametros adicionales de interes en la operación del procedimiento cíclico de la presente invención son la duración de las etapas de oxidación y regeneración del ciclo. Estas se pueden seleccionar de gran número de maneras dependiendo de los resultados particulares buscados. Por ejemplo, la duración de la etapa de oxidación del ciclo  
20 se puede determinar en función del descenso de actividad del catalizador medido mediante la cantidad de ión sulfuro en la corriente de salida de la zona de reacción. O bien, la duración de la oxidación se puede determinar en función del aumento de caída de presión a través del lecho del catalizador cuando el azufre se deposita sobre él. También  
25 se puede determinar la duración en base a la combinación de estos dos factores. Alternativamente, la duración de la etapa de oxidación del ciclo puede fijarse basándose en la experiencia anterior con la solución de sulfuro y el catalizador que van a ser empleados, o basandose en ensayos  
30

24 FEB.



adecuados con estos parámetros. Aún otro modo conveniente de trabajar es operar de manera que no se acumulen sobre el lecho depósitos considerables de azufre. Este modo simplemente requiere frecuentes operaciones de regeneración, para arrancar el azufre depositado, independientemente de la actividad del catalizador. El método preferido de operación es fijar la duración de la etapa de oxidación del ciclo basándose en la disminución de actividad del catalizador. Específicamente, se prefiere regenerar cuando el catalizador ha descendido en actividad desde aproximadamente un 50 % a alrededor de un 90 % de su actividad inicial.

Análogamente, la duración de la etapa de regeneración se puede fijar de varias maneras diferentes. Sin embargo, es preferido terminar ésta etapa cuando la cantidad de azufre recuperado de la corriente de salida de la zona de reacción disminuye hasta aproximadamente el 10 % al 50 % de la cantidad inicialmente presente cuando se comienza la operación de regeneración.

Aunque la corriente de salida, que contiene el polisulfuro, de la zona de reacción que se produce durante la etapa de regeneración del ciclo se puede desechar sin más tratamiento, en la mayoría de los casos se prefiere someter ésta corriente de salida a un tratamiento adecuado para descomponer por lo menos parte del polisulfuro que contiene y transformarlo en azufre elemental y compuestos de sulfuro (es decir, sulfuro de hidrógeno normalmente). En general, un adecuado tratamiento consiste en una simple descomposición térmica a elevada temperatura. En otros casos, puede ser necesario un tratamiento con ácido. En cualquier caso, se puede recuperar el azufre del líquido tratado mediante

14 FEB 1968



filtración o centrifugación como se indicó anteriormente. Además, los compuestos de sulfuro recuperados se pueden reciclar a la etapa de oxidación del procedimiento, si así se desea, con el fin de aumentar el rendimiento en azufre elemental, o dichos compuestos de sulfuro se pueden utilizar para obtener una solución concentrada de sulfuro para regenerar.

En algunos casos puede ser conveniente emplear la presente invención en un sistema de lecho múltiple en el que la solución de un compuesto de sulfuro se trata continuamente en un lecho limpio de catalizador mientras se regenera el lecho de catalizador gastado.

Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar mejor el modo de operación y la utilidad de la presente invención. No se pretende limitar la presente invención al esquema de flujo, las condiciones del procedimiento, y el tipo de catalizadores utilizado en ella, pues estos se presentan como ilustrativos en vez de como restrictivos.

EJEMPLO I

Este ejemplo demuestra la capacidad de la presente invención para realizar la eliminación del azufre depositado de un catalizador de oxidación sólido.

Un material soporte de alúmina fué fabricado pasando gotas de un hidrosol de alúmina en un baño de aceite por medio de una tobera o disco rotatorio. Después de envejecer, secar y calcinar, el material soporte se impregnó con una solución de nitrato de níquel para obtener un compuesto final con un 20 % en peso de níquel. Después de secar, el material soporte impregnado fué saturado con amoniaco gaseoso



y a continuación sometido a una temperatura de 95° C con el fin de expulsar el exceso de amoniaco. El compuesto resultante se lavó con agua y después se sulfuró pasando sobre él a la temperatura ambiente una corriente de sulfuro de hidrógeno diluido con nitrógeno.

El catalizador resultante, en cantidad de 100 cc. fué colocado en la zona de reacción. Una corriente acuosa de alimentación, que contenía 1,67 % en peso de amoniaco y 2,35 % en peso de sulfuro, fué después pasada y puesta en contacto con el catalizador en la zona de reacción. La zona de reacción se mantuvo con una presión a la entrada de unas 3'4 atmosferas man. durante la experiencia. Análogamente, la velocidad de paso de la corriente acuosa de alimentación se mantuvo aproximadamente a 100 ml. por hora mientras duró la experiencia, manteniendo así una VEHL de aproximadamente 1,0.

Con el propósito de ilustrar una aplicación de la presente invención en la que el procedimiento de regeneración se utiliza para evitar la formación de cantidades sustanciales de azufre depositado sobre el catalizador, la duración de la etapa de oxidación del ciclo se eligió arbitrariamente, no basada en la disminución de actividad del catalizador, sino basada en el número de horas que el catalizador estaba en funcionamiento. El ciclo se dividió en una etapa de oxidación, que consistía en un periodo inicial durante el cual se establecían las condiciones de operación y dos periodos de ensayo; y una etapa de regeneración de dos periodos de ensayo. Los periodos de ensayo fueron todos de tres horas de duración mientras que el periodo inicial varió entre 3 y 7 horas. La etapa de oxidación se llevó a una tem-



peratura de unos 35°C y con inyección de aire en la zona de reacción en una cantidad calculada para proveer 1.2 átomos de oxígeno por átomo de azufre de la alimentación. Los periodos de regeneración se hicieron a unos 125°C y con la inyección de nitrógeno a una velocidad volumétrica correspondiente a la velocidad del aire utilizado durante la etapa de oxidación del ciclo.

5

La corriente de salida de la zona de reacción fue recogida y analizada. Los resultados de éste analisis se resumen en la Tabla I. En esta tabla se puede ver que se arrastraron cantidades apreciables de azufre desde la zona de reacción durante la operación de regeneración.

10

TABLA I \* RESUMEN DE LOS RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS DE OXIDACION DEL AZUFRE

15

Periodo numero	etapa del ciclo	Temperatura °C	atomos O / atomos S	% de S elemental en la corriente de salida *	% de S elemental en la corriente de salida *
1A	oxidación	35	1,2	27	35
1B	oxidación	35	1,2	48	57
2A	regeneración	125	0	64	110
2B	regeneración	125	0	51	130
3A	oxidación	35	1,2	73	95
3B	oxidación	35	1,2	75	97
4A	regeneración	125	0	50	120
4B	regeneración	125	0	5	86
5A	oxidación	35	1,2	74	96
5B	oxidación	35	1,2	74	99

20

25

\* basada en la cantidad de azufre en la corriente de alimentación y calculada como azufre elemental en todos los casos.

30

En la tabla I se puede ver que durante la primera operación de regeneración el azufre elemental recuperado de



la corriente de salida oscilaba entre 64 y 51 % de los átomos de azufre en la alimentación. Puesto que esto ocurría en ausencia de oxígeno, sustancialmente todo este azufre era azufre depositado y eliminado del lecho. La eliminación del azufre del lecho es también evidente por el hecho de que la cantidad total de todas las formas de azufre en la corriente de salida durante el primer periodo de regeneración variaba entre 110 y 130 % de la cantidad de azufre (presente como sulfuro) cargada en la zona durante este periodo. Los siguientes periodos de regeneración muestran análogos resultados, pero estos son algo más afectados por el hecho de que el intervalo de oxidación fué elegido arbitrariamente y la velocidad de deposición de azufre parece disminuir en el segundo y tercer periodos de oxidación. No obstante, la capacidad de la solución de sulfuro para eliminar el azufre depositado, está clara.

#### EJEMPLO II

Este ejemplo indica la mejora en la operación que es característica de la presente invención.

Un carbón orgánico comercial (Nuchar WA) fué impregnado con una solución de nitrato de níquel para producir un compuesto catalítico con un 63 % en peso de níquel. Después de secar, el compuesto resultante fué sometido a una corriente de amoníaco gaseoso. Posteriormente fué sucesivamente calentado a 45° C para expulsar el exceso de amoníaco, lavado con agua y sulfurado con sulfuro de hidrógeno a la temperatura ambiente.

Dos porciones idénticas del catalizador resultante se cargaron en dos zonas independientes de reacción - deno-

14 FEB 1968



minadas zona A y zona B. Una solución amoniacal acuosa de sulfuro de hidrógeno, que contenía sulfuro en cantidad de 2'35 % en peso y amoníaco en cantidad de 1'67 % en peso, fué después pasada por cada zona a una velocidad que correspondía a VEHL de uno. Además en cada zona se inyectó aire mezclado con las soluciones de sulfuro, en cantidad suficiente para proporcionar 2'0 átomos de oxígeno por átomo de azufre en la solución de sulfuro. Ambas zonas operaron a una presión de 3'4 atmosferas, man. y a una temperatura de 35°C.

En cada caso, la solución de sulfuro se oxidaba de manera muy selectiva a azufre elemental, y con muy alta actividad. En ambos casos se observó una pequeña disminución en la actividad. La zona A se mantuvo en funcionamiento de la manera anterior hasta que se hubieron transformado unos 3510 litros de la alimentación por kilo de catalizador sólido. Por otro lado la zona B funcionó de acuerdo con la presente invención, de manera que cuando su actividad cayo a un nivel tal que solamente el 80% del azufre de la corriente de alimentación estaba siendo oxidado, fué sometida a una operación de regeneración.

Esta operación de regeneración comienza con la terminación de la inyección de aire en la zona B. En lugar de aire se pasaba nitrógeno por la zona B a la misma velocidad volumétrica que se usó previamente para inyectar el aire. Simultáneamente con la terminación del aire, la temperatura de la zona B se aumento a 125°C. Durante éste tiempo se continuo el paso de la solución de sulfuro por la zona B a una VEHL de 1,0. Este periodo de regeneración se termino cuando el contenido en azufre elemental de la corriente de



5 salida de la zona de reacción bajo al 40% de su valor durante la etapa inicial del periodo de regeneración. En este momento, la zona B volvió a la etapa de oxidación del ciclo y la operación se continuó como antes. Después de unas cinco regeneraciones, la zona B había transformado aproximadamente la misma cantidad de alimentación que la zona A, y se terminó la experiencia.

10 Se hizo una comparación entonces entre la cantidad de sulfuro realmente oxidada por la zona A y por la zona B en el mismo tiempo total de oxidación y se encontró que la zona B ( es decir la que trabajaba de acuerdo con la presente invención) había oxidado el doble de sulfuro que la zona A. Además la zona B había mantenido una conversión de por lo menos el 80% del sulfuro de la solución alimentada durante este periodo, mientras que en la zona A la conversión había descendido por debajo del 50 %.

15 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 27 de Diciembre de 1.966, con el número 604.549, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### 25 N 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



12.- Un procedimiento para regenerar un catalizador sólido que ha sido desactivado por la deposición de azufre sobre él, que consiste en poner en contacto dicho catalizador con una solución de sulfuro, efectuando así la sustancial conversión de dicho azufre en un compuesto soluble de polisulfuro, y recuperando dicho compuesto de polisulfuro.

22.- El procedimiento de la reivindicación 1, caracterizado además porque el catalizador sólido consiste en una ftalocianina metálica compuesta sobre un material soporte.

32.- El procedimiento de la reivindicación 2, caracterizado además porque la ftalocianina metálica está elegida entre las ftalocianinas de cobalto, vanadio, hierro, níquel, cobre, molibdeno, manganeso y wolframio, y el material soporte es carbón activo.

42.- El procedimiento de la reivindicación 1, caracterizado además porque el catalizador sólido consiste en un sulfuro de un metal seleccionado entre el níquel, hierro, cobalto y mezclas de estos, compuestos con un material soporte.

52.- El procedimiento de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado además porque la solución de sulfuro es una solución amoniacal acuosa de sulfuro de hidrógeno.

62.- El procedimiento de la reivindicación 5, caracterizado además porque por lo menos parte de la solución de sulfuro es producida sometiendo una parte del compuesto de polisulfuro recuperado en el procedimiento a la descomposición térmica, y formando la solución de sulfuro con el sulfuro de hidrógeno resultante liberado.

72.- Un procedimiento para la oxidación de un com-



5 puesto soluble de sulfuro en el que una solución de dicho compuesto se pone en contacto con oxígeno en una zona de reacción en presencia de un catalizador sólido de oxidación, efectuando así la conversión sustancial de dicho sulfuro en azufre, y en el que por lo menos parte de dicho azufre se deposita sobre dicho catalizador, la mejora se caracteriza por el cese periódico del flujo de oxígeno en dicha zona de reacción, continuándose el contacto de dicha solución de sulfuro con dicho catalizador y efectuándose así la conversión sustancial del azufre depositado en compuesto soluble de polisulfuro, y recuperándose dicho compuesto de polisulfuro.

15 8ª.- El procedimiento de la reivindicación 7, caracterizado además porque el catalizador sólido de oxidación consiste en una ftalocianina metálica compuesta sobre un material soporte.

20 9ª.- El procedimiento de la reivindicación 8, caracterizado además porque el catalizador de ftalocianina metálica se elige entre las ftalocianinas de cobalto, vanadio, hierro, níquel, cobre, molibdeno, manganeso y wolframio, y el material soporte es carbón activo.

25 10ª.- El procedimiento de la reivindicación 7, caracterizado además porque el catalizador sólido de oxidación consiste en un sulfuro de un metal seleccionado entre el níquel, hierro, cobalto, y mezclas de éstos, compuesto con un material soporte.

30 11ª.- El procedimiento de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizado además porque la solución del compuesto de sulfuro consiste en una solución acuosa amoniacal y dicho compuesto de sulfuro es el sulfuro de hidrógeno.



12<sup>a</sup>.- El procedimiento de las reivindicaciones 7 a 11, caracterizado además porque por lo menos parte de la solución de sulfuro se produce sometiendo parte del compuesto de polisulfuro recuperado en el proceso a descomposición térmica, y formando la solución de sulfuro con el sulfuro de hidrógeno resultante liberado.

13<sup>a</sup>.- El procedimiento de las reivindicaciones 7 a 12, caracterizado además porque después de que ha cesado el flujo de oxígeno, se pasa un gas inerte por la zona de reacción.

14<sup>a</sup>.- El procedimiento de las reivindicaciones 7 a 13 caracterizado además porque la conversión del compuesto de sulfuro en azufre elemental se realiza a una temperatura dentro del intervalo de unos 0<sup>o</sup> C a unos 200<sup>o</sup> C, y a una presión que mantiene la solución de sulfuro en fase sustancialmente líquida.

15<sup>a</sup>.- El procedimiento de las reivindicaciones 7 a 14 caracterizado además porque la conversión del azufre depositado, en compuesto de polisulfuro, se realiza a una temperatura dentro del intervalo de unos 50<sup>o</sup> C a unos 150<sup>o</sup> C más alta que la temperatura a la que se realiza la conversión del compuesto de sulfuro en azufre elemental.

16<sup>a</sup>.- Un procedimiento para regenerar un catalizador sólido.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.



La presente Memoria consta de veinticuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 Feb. 1968

P. A.

Alfonso de Elzabur  
F. A.