

P.- 45.132

RSPH/122
P6459 SpII

382197

382197

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA	21
CLASSIFICACION I.P.C.	
CLASE <u>B01</u>	
SUBCLASE <u>J</u>	



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 FABRICACION DE ARTICULOS
CONFORMADOS, ADECUADOS PARA SU USO COMO CATALIZADOR
O ACCEPTOR " (Clase Internacional B01j)

27 JUL



382197

5 La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de artículos conformados que son adecuados para ser utilizados como catalizador o aceptor, y que comprenden uno o más metales y/o compuestos metálicos soportados por un material soporte. La invención se refiere también a un aparato para poner en contacto una mezcla gaseosa con dichos artículos más particularmente para poner en contacto gases de chimenea con un aceptor para la separación de óxidos de azufre.

10 Por un aceptor se entiende en la presente descripción y en las reivindicaciones adjuntas una sustancia sólida que es capaz de fijar un gas. Dicho gas puede ser un compuesto gaseoso o un elemento gaseoso. El gas puede ser fijado por el aceptor físicamente o químicamente.

15 Los aceptores pueden utilizarse eficazmente para la purificación de mezclas gaseosas que contienen uno o más componentes que, si se evacuasen libremente a la atmósfera, darían lugar a contaminación atmosférica. Ejemplos de tales componentes que se consideran generalmente
20 como contaminantes nocivos son dióxido de azufre, trióxido de azufre, óxidos de nitrógeno y residuos de sustancias combustibles en los gases de escape de los motores de combustión. Uno o más de estos componentes están presentes generalmente en los gases residuales industriales como,
25 por ejemplo, los gases de chimenea y los gases residuales de las instalaciones de ácido sulfurico, hornos de tostación de minerales e instalaciones de ácido nítrico.

30 Los óxidos de azufre pueden separarse de los gases de chimenea poniendo en contacto dichos gases que contienen uno o más óxidos de azufre así como oxígeno con



un acceptor que comprende un metal y/o un compuesto metálico soportado por un material soporte. Los procedimientos de este tipo pueden llevarse a cabo a una temperatura que pueden tener los gases de chimenea cuando se descargan a la chimenea. Esta temperatura estará comprendida en el campo que va de 200 a 500° C y puede llamarse temperatura de descarga del gas de chimenea. Los óxidos de azufre (dióxido de azufre y/o trióxido de azufre) son fijados por el acceptor, con lo cual los gases así purificados no dan lugar ya a contaminación atmosférica. Además, los gases purificados pueden descargarse a través de la chimenea sin ser calentados. El acceptor cargado se puede descomponer a continuación con ayuda de un gas reductor. Como resultado de esta "regeneración" se forma de nuevo el material acceptor, el cual es capaz de fijar nuevas cantidades de óxidos de azufre y, además, se produce un gas que es considerablemente más rico en dióxido de azufre que el gas de chimenea no purificado. Dicho gas rico en dióxido de azufre puede utilizarse, por ejemplo, para la preparación de ácido sulfúrico o azufre elemental.

Cuando los gases residuales industriales contienen partículas sólidas, tales como hollín y cenizas volantes, no es aconsejable pasar estos gases a través de un lecho fijo de partículas sólidas de un material acceptor, ya que un lecho fijo tiende a ser obstruido poco tiempo después de ser puesto en operación. No se produce obstrucción, en cambio, si tales gases residuales se pasan a través de un sistema de canales de gas al menos sustancialmente paralelos, las paredes de los cuales se han diseña-

382197

27



do y construido de tal manera que el material aceptor presente en y/o detras de dichas paredes de canal para la fijación de los óxidos de azufre está libremente accesible a los gases residuales. La mezcla de gas puede, por ejemplo, ser pasada a través de un sistema de canales paralelos de gas que están separados unos de otros por medio de soportes del aceptor. Estos soportes tienen paredes permeables al gas y están rellenos con un gran número de partículas de aceptor (de tamaños comprendidos, por ejemplo, entre 0,05 y 5 mm). En vista del riesgo de que las partículas del aceptor puedan desintegrarse después de haber sido utilizadas durante algún tiempo, las aberturas en las paredes deben seleccionarse de tal modo que sean suficientemente pequeñas, por ejemplo, comprendidas entre 0,05 y 1,0 mm. Esto requiere el uso de soportes de aceptor que tengan paredes de tela metálica fina, y tales soportes son de precio relativamente alto.

Es deseable, por tanto, disponer de un material aceptor reforzado, ya que éste podría utilizarse en soportes de aceptor que tengan paredes de tela metálica de malla ancha, las cuales son mucho más baratas.

Por un procedimiento conocido para la fabricación de un material catalizador conformado, se mezcla hidróxido de aluminio con una arcilla, la mezcla así formada se conforma en artículos, los artículos se secan por debajo de 100°C, los artículos secos se calcinan a una temperatura comprendida entre 900 y 1400°C y se aplica un metal catalíticamente activo a los artículos calcinados. Se ha encontrado, sin embargo, que si se fabrica por este procedimiento conocido un aceptor conformado, este aceptor



exhibe grietas y se exfolia ya después de un periodo de tiempo relativamente corto. Un aceptor o catalizador fabricado por dicho procedimiento tiene que utilizarse todavía en un recipiente o soporte para impedir las pérdidas del mismo.

5

Se ha encontrado ahora un procedimiento para la fabricación de catalizadores o aceptores conformados que no se desintegran durante el uso. Ulteriormente, se ha desarrollado un nuevo aparato para tratar gases residuales industriales del tipo arriba indicado, basado en los catalizadores o aceptores conformados mejorados.

10

De acuerdo con ello, la invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de artículos conformados adecuados para uso como catalizador o aceptor que comprenden uno o más metales y/o compuestos metálicos soportados por un material soporte, en el cual una mezcla que comprende un material soporte de oxido previamente deshidratado y un aglutinante cerámico se conforma en uno o más artículos conformados, los artículos conformados se calientan a una temperatura a la que se calcinan a artículos cerámicos, se aplican uno o más metales y/o compuestos metálicos a los artículos cerámicos después de la calcinación, y los artículos cerámicos se calcinan otra vez a continuación.

15

20

25

Los artículos cerámicos fabricados por el procedimiento de acuerdo con la invención no se desintegran después de períodos de uso relativamente largos. Además, los artículos cerámicos, una vez que se han calcinado, no presentan grietas.

30

El material soporte de oxido debe deshidratarse



previamente, es decir, que el material soporte debe haberse calentado a una temperatura por encima de la cual difícilmente se produce alguna contracción o ya no se produce en absoluto contracción alguna. Solamente si ha tenido lugar dicha deshidratación, los artículos cerámicos no se descomponen durante el uso. Esto resulta notablemente sorprendente, debido a que los aceptores no sólo se utilizan a temperaturas elevadas, sino que también toman parte en reacciones químicas a dichas temperaturas elevadas, bien sea durante su utilización como tales aceptores o durante su regeneración. Además, dicha utilización como aceptor y dicha regeneración se suceden a intervalos relativamente cortos, por ejemplo, cada media hora.

La mezcla que contiene el material soporte y el agente de fijación puede conformarse en cualquier forma adecuada, por ejemplo, en piezas extruidas, pastillas, tabletas, gránulos y placas. Los métodos adecuados para este fin, tales como colada, volteo en tambores, extrusión y prensado, son generalmente conocidos.

Dicha mezcla se conforma preferiblemente en una o más placas. Las dimensiones de las placas pueden elegirse arbitrariamente. Dado que, por supuesto, es más difícil que los componentes de una mezcla gaseosa alcancen el interior de una placa a medida que la placa tiene un espesor mayor, el espesor se elige, preferiblemente, entre 0,1 y 2 cm., y más preferiblemente es de 0,4 a 1 cm., y la longitud y anchura de la placa, de acuerdo con el espesor, están comprendidas preferiblemente entre 5 y 30 cm. y más preferiblemente son de 10 a 20 cm.

La formación de placas se lleva a cabo preferi-



blemente por prensado de la mezcla que comprende un material soporte de oxido y un aglutinante cerámico en una prensa de forma adecuada. Preferiblemente, el prensado se hace en dos etapas como mínimo, esto es, dejando que aire y/o agua escapen de la prensa antes de que se alcance la presión máxima. Ventajosamente, se aplican presiones finales de 80 - 100 kg/cm².

Debe observarse que las placas de las dimensiones mencionadas pueden denominarse "losas". Aunque estas losas son generalmente rectangulares, no constituye desviación alguna del objeto de la presente invención el hecho de que se produzcan y utilicen artículos aplastados que tengan cualquier otra forma tal como forma circular o poligonal, por ejemplo.

La invención se refiere también a un aparato para poner en contacto una mezcla de gas con uno o más artículos fabricados por el procedimiento de acuerdo con la invención, el cual aparato comprende una carcasa, una entrada de gas y una salida de gas, y un sistema de láminas o placas esencialmente paralelas dentro de dicha carcasa, las cuales placas están dispuestas de tal manera en la carcasa que se forman uno o más canales de gas esencialmente paralelos limitados por las superficies de las citadas placas y/o por una o más superficies de las placas y una o más paredes de la carcasa.

A fin de que la resistencia al paso de una mezcla de gas pueda ser lo menor posible, todos y cada uno de los canales de gas que están abiertos por ambos extremos, preferiblemente, están conectados con la entrada de gas y con la salida de gas opuestas de la carcasa.

27 JUN



382197

5 Como las placas fabricadas de acuerdo con el procedimiento de la invención no se desintegran durante el uso, no es preciso que las mismas estén contenidas en recipientes-soporte. Es suficiente con soportar las placas, por ejemplo, por sus extremos y, posiblemente, en su centro, dejándolas libres en el resto de su superficie. Un cierto número de placas puede combinarse en unidades de mayor tamaño, y estas unidades de mayor tamaño pueden disponerse paralelas unas a otras y separarse una cierta distancia. Los gases a tratar pueden pasar entre estas unidades mayores, esto es, a lo largo de las placas.

10 Debido a la ausencia de recipientes-soporte del acceptor o del catalizador, el aparato de acuerdo con la invención es, por supuesto, considerablemente más económico que un aparato en el que sea necesario que el acceptor o el catalizador estén presentes en un recipiente-soporte.

15 No obstante, es también posible utilizar las placas o losas en un aparato que comprende un sistema de placas permeables a los gases esencialmente paralelas, las cuales placas son las paredes de recipientes-soporte aplastados y forman también los límites de canales de gases comprendidos entre dichos recipientes-soporte, estando divididos los recipientes-soporte en al menos dos compartimientos aplastados por medio de tabiques, los cuales compartimientos tienen una abertura para su llenado al menos por un lado de dicho sistema.

20 La invención se ilustra por medio de los dibujos esquemáticos en los que, por razones de simplicidad, no se representa el equipo auxiliar, tal como pernos, tuercas y válvulas.



La Figura 1 muestra un corte transversal de un aparato paralelo a la dirección de flujo de una mezcla de gas a pasar a su través y perpendicular a un sistema de placas de aceptor en dicha dirección.

5 La Figura 2 es un corte transversal del aparato representado en la Figura 1 tomado por la línea A - A', es decir perpendicular a la dirección de flujo de una mezcla de gas a pasar a su través y perpendicular también al sistema de placas de aceptor.

10 La Figura 3 es un corte transversal de un aparato paralelo a la dirección de flujo de una mezcla de gas a pasar a su través.

15 La Figura 4 es un corte transversal del aparato representado en la Figura 3, tomado por la línea A - A', es decir perpendicular a la dirección de flujo de una mezcla gaseosa a pasar a su través y perpendicular a las superficies laterales grandes de cierto número de compartimientos.

20 La Figura 1 muestra cinco filas de placas paralelas de aceptor 1. Las placas de aceptor 1 pueden ser adecuadas, por ejemplo, para fijar los óxidos de azufre de los gases de chimenea. El sistema de placas de aceptor 1 está montado en una carcasa 2, la cual está provista de una entrada de gas 3 y una salida de gas 4. En el caso re-
25 presentado, cuatro canales de gas 8 están limitados por las placas de aceptor 1 y dos canales de gas por las dos placas de aceptor 1 más externas y por las paredes de la carcasa 2. Todas y cada una de las placas 1 se mantienen en posición por medio de elementos de soporte 5 y separa-
30 dores 6.

382197 21 JUL



En la Figura 2, los números se refieren a las mismas partes a las que se refieren los números correspondientes en la Figura 1. En el caso representado, el número 7 se refiere a la separación entre dos placas de acceptor 1 que están colocadas alineadas una con otra. La Figura 1 es un corte transversal del aparato de la Figura 2 tomado por la línea B - B'.

En la Figura 3, el número de referencia 11 representa un sistema de doce placas permeables a los gases. El sistema de placas 11 permeables a los gases está dispuesto en una carcasa 15 que está provista de una entrada de gas 16 y de una salida de gas 17. Las placas 11 están dispuestas en paralelo e interconectadas por medio de piezas separadoras 12a. Las piezas separadoras 12a forman parte de los soportes de acceptor 13 y tienen la forma de un canal con un corte transversal en forma de U. La dirección longitudinal de las piezas separadoras 12a está en ángulo recto con la dirección de flujo de una mezcla de gas que haya de pasar a su través. En el caso representado, seis soportes de acceptor 13 están compuestos de seis pares de dos placas adyacentes 11 y de las piezas separadoras 12a. Cada uno de los soportes de acceptor 13 está dividido en dos o más compartimientos por tabiques que en la realización que se representa son los mismos que las piezas separadoras 12a. Cinco canales de gases 14 están limitados por los soportes de acceptor 13 dispuestos en paralelo. Dos canales más de gases 18 están limitados por las dos placas 11 más externas y por la pared de la carcasa 15. Cuando el aparato se está utilizando, los componentes gaseosos de una mezcla de gases que se hace pasar a través de los cana-



les de gases 14 y 18 fluyen a través de las placas 11 permeables a los gases y, subsiguientemente, entran en contacto con los artículos aplastados fabricados a partir del material acceptor y que se hallan presentes en los soportes
5 de acceptor 13. La Figura muestra dos piezas separadoras 12b en cada canal de gases 14.

Los numeros de referencia en la Figura 4 representan las mismas partes que los números de referencia correspondientes a la Figura 3. La Figura 4 muestra que las
10 piezas separadoras 12b localizadas en los canales de gases 14 tienen tambien un corte transversal en forma de U. Las líneas 19 representan límites de artículos aplastados fabricados a partir del material acceptor. La figura 3 es un corte transversal del aparato que se muestra en la figura
15 4 tomado por la línea B-B'.

Dichos tabiques forman la separación entre dos compartimientos. Preferiblemente, los tabiques sirven también como piezas separadoras entre las placas permeables a los gases, ya que esto es una construcción simple y permite que el espacio disponible se rellene con losas en el
20 mayor grado posible. Las placas pueden interconectarse muy fácilmente, por ejemplo, por medio de soldadura por puntos sujeción con grapas o soldadura con estaño.

Las dimensiones de los compartimientos y las de
25 los artículos aplastados a utilizar aqui pueden armonizarse unas con otras ventajosamente. En relación con esto, se prefiere que un compartimiento aplastado en forma de caja sea de tales dimensiones que pueda contener artículos aplastados los cuales tengan la forma de un paralelepípedo rectángulo con una longitud y una anchura compren-
30

382197

27



5 didas entre 5 y 50 cm y un espesor comprendido entre 0,1 y 2 cm. Los compartimientos pueden contener un solo artículo aplastado, o bien, dependiendo de sus dimensiones, pueden estar llenos hasta completar su capacidad con una pluralidad de artículos aplastados dispuestos apretadamente uno tras otro. La longitud de las superficies estrechas de un compartimiento puede elegirse al azar, por ejemplo, entre 10 y 75 cm.

10 Las paredes permeables a los gases de los soportes de aceptor pueden ser de cualquier material adecuado tal como un metal. Las paredes pueden ser, por ejemplo, de un material de tela metálica tal como tela metálica fina, metal expansionado o de tela metálica corriente o placas perforadas. La anchura de malla de la tela metálica
15 esta adaptada a las dimensiones de los artículos que han de alojarse en los compartimientos aplastados. Si se utilizan artículos aplastados, puede emplearse una tela metálica de malla ancha, por ejemplo, con aberturas comprendidas entre 0,5 y 10 cm.

20 Debe observarse aquí que los aparatos representados tienen solamente un pequeño número de filas de losas o placas. Es innecesario decir, sin embargo, que para aplicaciones prácticas este número puede ser mucho mayor, dependiendo, por ejemplo, de la anchura de la carcasa, por
25 ejemplo, un conducto de gases de chimenea, del espesor de las losas o placas utilizadas y de la anchura de los canales de gas comprendidos entre aquellas losas o placas.

30 En la preparación de la mezcla de un material soporte de óxido previamente deshidratado y un aglutinante cerámico, el mezclado de los componentes puede realizar-



se por cualquier método usualmente seguido en la técnica, por ejemplo, mezclandolos en un estado finamente dividido, en presencia o no de agua o de cualquier otro líquido. Cualquiera que sea la técnica de mezclado que se utilice, se prefiere que la mezcla a convertir en artículos conformados comprenda al menos 60% y, más preferiblemente, de 70 a 85% en peso de humedad. Se obtienen buenos resultados si se hace uso de un material soporte finamente dividido y de un aglutinante coloidal. Las dimensiones muy pequeñas de las partículas coloidales permiten que éstas penetren fácilmente entre las partículas del material soporte de oxido y las mantengan aglutinadas unas con otras satisfactoriamente durante la calcinación.

Usualmente una suspensión formada en el procedimiento de mezclado tendrá que secarse primeramente antes de la formación de los artículos conformados. El secado puede efectuarse, por ejemplo, por los procedimientos de secado por pulverización o por filtración de la suspensión seguida por secado de la torta de filtración que queda sobre el filtro.

Una vez que se han formado los artículos, se calientan éstos a una temperatura a la que tiene lugar la conversión en artículos cerámicos, como resultado de lo cual se obtienen artículos de resistencia mecánica satisfactoria. Los artículos que se han calentado a una temperatura que no es lo bastante alta para la conversión en artículos cerámicos son considerablemente menos resistentes y se desintegran en mayor o menor grado durante el uso.

Como material soporte puede hacerse uso de cual-

382197

27



5 quier material de óxido deshidratado al que pueda aplicarse un metal y/o un compuesto metálico. Ejemplos de materiales soporte son bauxita, alúmina sintética, sílice, sílice-alúmina, sílice-óxido de magnesio, óxido de berilio, dióxido de torio y/o dióxido de zirconio.

 El óxido de aluminio, más particularmente la alúmina activa (o activada), tiene la ventaja de que los catalizadores y aceptores basados en el mismo retienen su actividad durante periodos muy largos de tiempo.

10 Ejemplos de aglutinantes cerámicos adecuados son tipos de arcilla minerales, tales como caolín, attapulgita, halloysita, montmorillonita y sepiolita. Debe preferirse el caolín, debido a que puede purificarse y reducirse a un tamaño de partícula deseado fácilmente.

15 El material soporte de óxido deshidratado a utilizar, puede en principio, prepararse por cualquier método adecuado. La preparación puede partir de un óxido de aluminio hidratado comercialmente asequible, el cual se sintetiza a una temperatura comprendida entre 800 y 1100°C. El
20 óxido pierde entonces su agua de hidratación y se convierte en una cualquiera de las variedades de óxido de aluminio activado.

 La cantidad de aglutinante utilizada preferiblemente por cada parte en peso de óxido de aluminio para obtener un artículo cerámico resistente depende del material
25 aglutinante y del soporte utilizados, y puede determinarse fácilmente para cada caso individual. Con arcilla y óxido de aluminio se prefiere utilizar de 0,04 a 1 y usualmente de 0,10 a 0,50 partes en peso de arcilla por cada parte en
30 peso de óxido de aluminio.



Con el fin de obtener un material acceptor conformado extraordinariamente resistente, una parte del aglutinante cerámico utilizado puede reemplazarse por vidrio en forma de vidrio pulverizado, tal como polvo de vidrio o fritas de vidrio. Se prefiere reemplazar por vidrio pulverizado o fritas de vidrio una proporción tan grande del aglutinante cerámico que el material acceptor conformado que haya de calentarse para su conversión en artículos cerámicos comprende menos de 10% y, más preferiblemente, de 1 a 6% en peso de vidrio (en base seca). Especies adecuadas de vidrio son vidrio de sosa-cal, vidrio de borosilicato, vidrio de plomo, etcétera. Las especies de vidrio utilizadas en particular deben tener un punto de fusión muy inferior a la temperatura de calentamiento aplicada para producir los artículos cerámicos.

La temperatura a la que los artículos conformados se calientan para la formación del artículo cerámico depende del material aglutinante y del soporte utilizados. Con arcilla y óxido de aluminio dicha temperatura está comprendida, preferiblemente, entre 800 y 1100°C. Si se desea, los artículos conformados se secan primero a una temperatura de 100°C como mínimo y luego se calientan gradualmente de manera progresiva hasta que se verifica el procedimiento de calcinación.

Los artículos fabricados por el procedimiento de acuerdo con la invención son más o menos porosos. Su porosidad se aumenta considerablemente, sin embargo, preparando una mezcla que contenga, además del material soporte de óxido deshidratado y del aglutinante cerámico, un agente formador de poros. Se conoce un gran número de



agentes formadores de poros para este propósito, por ejemplo, sustancias combustibles, tales como harina, madera, resinas sintéticas o naturales, ceras, parafina, azufre, azúcar o sustancias solubles, tales como sales solubles en agua, o sustancias formadoras de gas, tales como persales y peróxidos. Por ejemplo, puede utilizarse eficazmente polipropileno. Se prefiere utilizar como agente formador de poros una sustancia que, por calentamiento, se convierta en uno o más gases, ya que en este caso no permanecerá en los artículos sustancia alguna que no tenga función activa cuando se utilicen los artículos como aceptor o catalizador. Se ha encontrado muy adecuada para este fin la polipivalolactona; en una atmosfera inerte, esta sustancia se descompone en butileno y monóxido de carbono. Los agentes formadores de poros pueden utilizarse, por ejemplo, en una cantidad comprendida entre 1 y 25% en peso, y más preferiblemente entre 5 y 15% en peso, calculada sobre el material soporte más el aglutinante.

Al artículo cerámico así fabricado se aplican uno o más metales y/o compuestos metálicos, para obtener un catalizador o aceptor conformado. Aunque dicha aplicación puede efectuarse por cualquier método, se prefiere utilizar la impregnación, debido a que esta técnica es muy sencilla. Un método muy simple de impregnación consiste en la inmersión de los artículos cerámicos en una solución acuosa que contenga una sal metálica. Subsiguientemente, los artículos impregnados se escurren, secándose a continuación a una temperatura de aproximadamente 100°C, y calcinándose a una temperatura de, por ejemplo 450 a 650°C.

Se ha encontrado ulteriormente que, en particu-



lar, un material aceptor sólido que contenga además un material fibroso inorgánico, no se desintegra en absoluto o no lo hace en grado apreciable durante su empleo como aceptor. Puede hacerse uso de una gran variedad de materiales fibrosos inorgánicos. Puede utilizarse convenientemente un material fibroso constituido por un silicato que se separe en fibras. Tales silicatos se conocen como "productores de fibras". Ejemplos de tales productores de fibras son silicatos que pertenecen a los grupos de los piroxenos (tales como entastita, diopsita y augita) y anfíboles (tremolita, actinolita). Puede hacerse uso del crisotilo, mineral que se encuentra en forma de haces de fibras paralelas, así como del asbesto, que generalmente está constituido por una proporción principal de crisotilo. Otro material fibroso adecuado es la lana de vidrio fabricada a partir de un tipo de vidrio resistente al calor. Se han logrado buenos resultados con lana de vidrio obtenida a partir del vidrio que se conoce con el nombre comercial de "vidrio Pyrex". Si se prefiere, puede hacerse uso en el material aceptor de alambres metálicos muy finos o hilos de carbono resistentes al calor con un diámetro menor de 1 mm.

Es posible, por ejemplo utilizar el material fibroso en forma de hilos interconectados, tal como en forma de productos textiles o en forma de bandas de fibras, esto es, estructuras no producidas por tejido sino por cualquier tipo de interconexión distinto del tejido, de fibras o hilos sueltos extendidos en una capa, tal como, por ejemplo, un fieltro. Las últimas fibras o hilos pueden estar entrelazadas o interconectadas por un agente aglutinante

382197

27 JUL



o por accosido. Así, es posible utilizar un material aceptor o artículos formados a partir del mismo que estén reforzados con un producto textil o un fieltro de un material fibroso inorgánico.

5 Como regla general puede decirse que cuanto mayor es la cantidad de material fibroso presente en el material aceptor sólido, tanto mayor será el reforzamiento del artículo formado a partir de este último material. El material fibroso se utiliza generalmente en una cantidad comprendida entre 5 y 30 % en peso, calculada como material
10 fibroso referido al material aceptor sólido más el material fibroso. Es también posible, no obstante, utilizar el material fibroso en una cantidad menor del 5 % en peso o mayor del 30 % en peso.

15 Como se ha descrito arriba, el procedimiento de acuerdo con la invención es particularmente adecuado para la fabricación de aceptores conformados de óxidos de azufre a partir de gases residuales. Se prefiere, por consiguiente, aplicar al material soporte un metal y/o un compuesto metálico que es adecuado para fijar uno o más óxidos de azufre a partir de los gases. Se obtienen resultados muy favorables utilizando cobre y/o un compuesto de
20 cobre. El óxido de cobre es capaz de fijar óxidos de azufre a partir de gases de chimenea a las temperaturas de descarga de los gases de chimenea, y el aceptor cargado
25 obtenido durante dicha fijación puede regenerarse con ayuda de un gas reductor, asimismo a las temperaturas de descarga de los gases de chimenea. Por consiguiente, no es necesario elevar o reducir la temperatura de un aceptor que
30 contiene cobre entre una etapa de fijación y una etapa de



regeneración.

Preferiblemente, el aceptor comprende el cobre y/o el compuesto de cobre en una cantidad comprendida entre 1 y 15 % en peso y más preferiblemente entre 4 y 10 % en peso de cobre basado en el material soporte.

Otro metal y/o compuesto metálico adecuado para fijar óxidos de azufre es vanadio y sus compuestos, tales como pentóxido de vanadio en combinación con un óxido de un metal alcalino como el óxido de potasio. El primero debe estar presente en una cantidad comprendida entre 1 y 10 % en peso y el último debe estar presente en una cantidad comprendida entre 2,5 y 15 % en peso basada en el material soporte.

La presente invención se refiere ulteriormente a un procedimiento para separar óxidos de azufre a partir de una mezcla de gases que contiene oxígeno que comprende los mismos, en el cual dicha mezcla de gases que contiene oxígeno se hace pasar a temperaturas comprendidas entre 325 y 450° C a través de uno o más canales de gases esencialmente paralelos formados disponiendo dos o más placas aceptoras fabricadas tal como se ha indicado anteriormente en esta memoria en la dirección del flujo del gas con espacios intermedios entre cada dos placas paralelas adyacentes para que la mezcla gaseosa pase a su través, y en el que se hace pasar un gas reductor a través de dichos canales a una temperatura comprendida entre 350 y 500° C para regenerar dichas placas aceptoras después de haber quedado cargadas con los óxidos de azufre separados.

Después de la regeneración, la mezcla de gases a tratar se hace pasar nuevamente a lo largo de los canales



formados y limitados por las placasceptoras. Preferiblemente, la regeneración se lleva a cabo con hidrógeno, una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono o cualquier otra mezcla gaseosa que contenga hidrógeno. Es ventajoso llevar a cabo la regeneración haciendo pasar el gas reductor a través de los canales de gases en una dirección contraria al flujo de la mezcla de gases durante la fijación.

La invención se ilustrará por medio de los siguientes Ejemplos.

EJEMPLO I

En este Ejemplo se da una descripción de la fabricación de aceptores en forma de losas. Se prepararon cinco tipos de losasceptoras, de los cuales los tipos A, B y C eran conforme a la invención, y los tipos D y E no lo eran.

a) Preparación de losas del Tipo A

Se inició la preparación a partir de 80 gramos de gamma-alúmina fabricada mediante secado por pulverización y que tenía un contenido de agua del 23 % en peso y un tamaño medio de partícula de 70 micras. Esta cantidad de gamma-alúmina se introdujo en un horno en el que se elevó gradualmente la temperatura desde la temperatura ambiente hasta 850° C a lo largo de un periodo de 200 minutos. Seguidamente, se sinterizó la alúmina manteniendo la temperatura del horno a 850° C durante 3 horas. La alúmina sinterizada se enfrió hasta alcanzar la temperatura ambiente fuera del horno, y a continuación se humedeció con 250 ml. de agua. Se añadieron a la alúmina humedecida 22 gra-



mos de un aglutinante cerámico, en este caso caolín, con
agitación. El caolín se distribuyó coloidalmente en 22 gra-
mos de agua y tenía un tamaño de partícula menor de 2 mi-
cras. La suspensión así formada se separó por filtración
5 y se secó a 100° C. La mezcla seca contenía 71,1 % en peso
de agua, calculado sobre los sólidos. Esta mezcla se mez-
cló a su vez con 10 % en peso (calculado sobre los sólidos)
de un agente formador de poros, que en el caso presente
era polipivalolactona. La mezcla así formada se comprimió
10 dándole la forma de losas cilíndricas que tenían un diáme-
tro de 55 mm. y un espesor de 3,5 mm. A continuación, las
losas se calentaron uniformemente desde la temperatura am-
biente hasta 850° C en un horno por espacio de un periodo
de 200 minutos y se convirtieron luego en artículos cerá-
15 micos manteniéndolas a 850° C durante 2 horas. A continua-
ción, la temperatura del horno se redujo gradualmente has-
ta alcanzar la temperatura ambiente a lo largo de un perio-
do de 4 horas. Las losas enfriadas se sumergieron en una
solución acuosa de nitrato de cobre durante 30 minutos,
20 después de lo cual se escurrieron las losas, y se secaron
a 100° C. La solución contenía tal cantidad de cobre que
la impregnación de la losa con la solución dió por resul-
tado la aplicación a la losa de la cantidad de cobre desea-
da. Las losas secas se calentaron a 500° C en un horno por
25 espacio de un periodo de 2 horas, y se mantuvieron a 500°
C durante 3 horas. Posteriormente, la temperatura del hor-
no se redujo gradualmente hasta llegar a la temperatura
ambiente a lo largo de un periodo de 3 horas. El conteni-
do de cobre de las losas fué del 9 %, calculado sobre el
30 peso total.

382197

27 JUL



b) Preparación de losas del tipo B

Las losas del tipo B se fabricaron de la misma manera que las del tipo A, excepto que el agente formador de poros fué una sustancia pulverulenta que contenía celu-
5 losa. Además, antes de la inmersión en la solución de nitrato de cobre se pulimentaron las losas. El contenido en cobre de las losas fué del 9 %, calculado sobre el peso total.

10 c) Preparación de losas del tipo C

Las losas del tipo C se fabricaron de la misma manera que las del tipo A, excepto que no se utilizó ningún agente formador de poros. El contenido de cobre de las
15 losas fué del 9 %.

d) Preparación de losas del tipo D

Las losas del tipo D se fabricaron de la misma manera que las del tipo A, excepto que no se sinterizó la
20 gamma-alúmina, de tal manera que se mezcló con el caolín en la forma hidratada.

e) Preparación de losas del tipo E

Las losas del tipo E se fabricaron de la misma manera que las del tipo A, excepto que las losas que con-
25 tenían polipivalolactona no se calentaron a 850° C, sino a 500° C.

f) Ensayo de las losas de los tipos A, B, C, D y E

30 Cada uno de los cuatro tipos de losas A, B, C



382197

y D se sometió a un ensayo de fijación-regeneración de 500 ciclos. Para este fin se colocaron las losas en posición vertical, pasando los gases a lo largo de las mismas.

Cada uno de estos ciclos comprendia las siguientes etapas:

- 5 1.- Fijación del dióxido de azufre, la cual se llevó a cabo pasando un gas que contenia 75 % en volumen de aire, 10 % vol. de agua y 15 % vol. de dióxido de azufre a lo largo de las placas durante 2,5 minutos a una temperatura de 400° C y a una velocidad espacial de 5.000 litros normales de gas/litro de placa aceptora/hora;
- 10 2.- barrido de los canales de gas haciendo pasar a través de los mismos nitrógeno durante 5 minutos a una velocidad espacial de 6.000 litros normales de gas/litro de placa aceptora/hora;
- 15 3.- regeneración del aceptor cargado haciendo pasar una mezcla de 90 % en volumen de propano y 10 % vol. de propeno a lo largo de las losas durante 2,5 minutos a una temperatura de 400° C y a una velocidad espacial de 1.000 litros normales de gas/litro de placa aceptora/hora;
- 20 4.- eliminación por combustión de los depósitos carbonosos formados sobre el aceptor haciendo pasar aire caliente a lo largo de las losas durante 3 minutos a una temperatura inicial de 400° C y a una velocidad espacial de 4.000 litros normales/litro de placa aceptora/hora.
- 25

Al final de los 500 ciclos, el aspecto de los cuatro tipos de losas era como sigue. Las losas de los tipos A, B y C tenian el mismo aspecto que al comienzo del ensayo. No acusaban grieta alguna y no presentaban tampoco

30

382197



5 exfoliaciones. Las losas del tipo D mostraban cierto número de grietas de contracción y se habían exfoliado parcialmente. Estas losas, al tocarlas con la mano, se desintegraban. Las losas del tipo E no se ensayaron, dado que podían pulverizarse con la mano muy fácilmente.

EJEMPLO II

10 Se prepararon cuatro tipos de aceptores, cada uno de una manera diferente, partiendo de piezas extruidas de óxido de aluminio activado de 0,8 mm.

15 El tipo 1 se preparó por pre-calcinación de las piezas extruidas durante 3 horas a 500° C, impregnación de las piezas extruidas calcinadas con tal cantidad de una solución acuosa de nitrato de cobre que el contenido de cobre de las piezas extruidas impregnadas fué del 9 % en peso (calculado como cobre), y calcinación de las piezas extruidas impregnadas durante 3 horas a 500° C.

20 El tipo 2 se preparó de la misma manera que el tipo 1, excepto que la pre-calcinación se llevó a cabo a 850° C en vez de a 500° C.

El tipo 3 se preparó de la misma manera que el tipo 1, excepto que las piezas extruidas que contenían cobre calcinadas a 500° C se calcinaron una vez más, pero ahora durante 3 horas a 850° C.

25 El tipo 4 se preparó de la misma manera que el tipo 2, excepto que las piezas extruidas que contenían cobre calcinadas a 500° C se calcinaron una vez más, pero ahora durante 3 horas a 850° C.

30 Con cada uno de los aceptores de piezas extruidas de los tipos 1 y 2 se llevaron a cabo cuatro ensayos,

382197



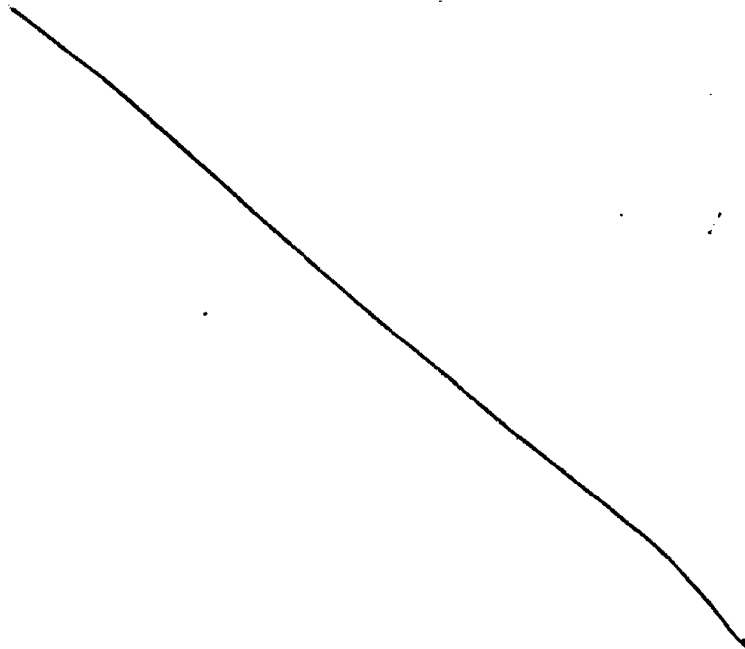
y con cada uno de los aceptores de los tipos 3 y 4 se realizaron dos ensayos. En cada ensayo se llenó un tubo cilíndrico de un diámetro interior de 1,0 cm. con piezas extruidas hasta una altura de 10 cm., después de lo cual se hizo pasar a lo largo del tubo un gas que contenía 13,5 % vol. de CO_2 , 6,1 % vol. de O_2 , 74,5 % vol. de N_2 , 5,5 % vol. de H_2O y 0,3 % vol. de SO_2 . Para un tipo particular de piezas extruidas dicho gas se hizo pasar a lo largo del tubo en cada ensayo a una velocidad espacial diferente.

5

10 Cada ensayo se terminó cuando la cantidad total de dióxido de azufre que había quedado retenida en el tubo era el 10 % de la cantidad total de dióxido de azufre pasada por el tubo. Después de la terminación de cada ensayo se calculó el número de moles de SO_2 fijados por el aceptor por átomo gramo de cobre.

15

Los resultados de los ensayos se dan en la Tabla siguiente:



7.7.70

382197



TABLA

	Tipo de aceptor	1	2	3	4
5	Preparación	Calcinación a 500° C, impregnación con solución de nitrato de cobre y calcinación a 500° C.	Calcinación a 850° C, impregnación con solución de nitrato de cobre y calcinación a 500° C	Como en el caso del tipo 1, seguido por una segunda calcinación a 850° C	Como en el caso del tipo 2, seguido por una segunda calcinación a 850° C
10	Velocidad espacial, litros normales de gas/litro de aceptor/hora	Grado de carga con SO ₂ , moles de SO ₂ /átomo gramo de cobre.			
15		8000	4000	2500	2000
20		72	89	99	100
		65	80	85	85
		22	30	-	-
		15	20	-	-

Los resultados anteriores muestran que para una y la misma velocidad espacial del gas que contiene dióxido de azufre, los aceptores que se habían calcinado también a 850° C después de la impregnación con la solución de nitrato de cobre podían cargarse con una cantidad de SO₂ considerablemente más pequeña que los aceptores que se habían calcinado a 500° C únicamente. Esto significa que el cobre y/o compuesto de cobre debe aplicarse al artículo conformado después que dicho artículo se ha calcinado pa-

382197



ra convertirlo en un artículo cerámico, y que el cobre y/o compuesto de cobre no debe aplicarse antes de la calcinación, porque solamente en el primer caso puede cargarse el acceptor con una gran cantidad de dióxido de azufre.

5

EJEMPLO III

Se disolvieron 3,41 kg. de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en agua a la que se habian añadido 160 ml. de ácido concentrado.

La solución resultante se llevó a un volumen de 10 litros.

10

Se añadieron posteriormente a esta cantidad de 10 litros 10,3 kg. de alúmina activa secada por pulverización y la masa resultante se mezcló en un tambor rotatorio durante 30 minutos. La alúmina así impregnada se secó a una presión de 200 mm. de Hg y se calcinó a 500° C a la presión atmosférica durante 3 horas.

15

El polvo acceptor preparado de esta manera contenia 8,2 % en peso de cobre basado en la alúmina activa.

Una parte del polvo acceptor se comprimió a una presión de 70 kg/cm² absolutos para formar placas de ensayo con una longitud de 30 cm., una anchura de 1,5 cm. y un espesor de 0,65 cm.

20

Otra parte del polvo acceptor se suspendió en agua y a la suspensión resultante se añadió lana de vidrio producida a partir del vidrio conocido por el nombre comercial de "Pyrex" en una relación de 3 g. de lana de vidrio para 14 g. de polvo acceptor. La lana de vidrio tenia una longitud de fibra de hasta 10 cm., y el diámetro de las fibras era de 10 micras. Después de dejarla sedimentar, se separó la suspensión por filtración. La masa retenida sobre el filtro se secó a 100° C y se comprimió manualmen-

25

30

382197



te para formar placas que tenían las mismas dimensiones que las placas de acceptor antes citadas que no se habían reforzado con lana de vidrio.

5 Cinco de las placas de acceptor reforzadas con lana de vidrio y cinco de las placas exentas de lana de vidrio se colocaron después individualmente en un tubo cilindro con un diámetro interno de 1,6 cm. El tubo tenía paredes de tela metálica fina con aberturas de 0,6 mm.

10 Un gas que contenía 0,23% en volumen de SO_2 , 5% de O_2 , 10% de H_2O , 12% de CO_2 y 72,77% de N_2 , y que tenía una temperatura de $450^{\circ}C$, se hizo pasar a lo largo de los diez tubos a una velocidad espacial horaria de 8100 litros normales/litro/hora. Después de cargar las diez
15 placas, se regeneraron haciendo pasar a lo largo de los diez tubos un gas constituido por 35% en volumen de H_2 , 56% de CH_4 y 9% de N_2 a una velocidad espacial horaria de 240 litros normales/litro/hora y a una temperatura de $450^{\circ}C$.

20 Se sometieron todas las diez placas a cinco ciclos de fijación/regeneración de la manera descrita arriba. Al final de los cinco ciclos se apreció que las cinco placas de acceptor exentas de lana de vidrio se habían desintegrado en un gran número de fragmentos, mientras que las cinco placas reforzadas con lana de vidrio permanecían to-
25 davía totalmente intactas y no presentaban grieta alguna.

EJEMPLO IV

30 El ejemplo que sigue describe la preparación de material acceptor en forma de artículos aplastados confor-

382197

27 JUL



mados o losas que pueden utilizarse en un aparato como el que se muestra en las figuras 1 a 4.

5 El material de partida utilizado fué 80 g de alúmina activa secada por pulverización con un contenido de agua del 23% en peso y un tamaño de partícula de 70 μ por término medio. Esta cantidad de alúmina se puso en un horno en el que se elevó uniformemente la temperatura desde la temperatura ambiente a 850°C a lo largo de un período de 200 minutos. La alúmina se precalcinó a continuación manteniendo la temperatura del horno a 850°C durante 3 horas. La alúmina precalcinada se enfrió a la temperatura ambiente fuera del horno y seguidamente se humedeció con 250 ml de agua. Se añadieron a la alúmina humedecida, con agitación, 22 g de caolín como agente aglutinante. El caolín estaba suspendido en forma coloidal en 22gde agua y tenía un tamaño de partícula menor de 2 μ . Después de la filtración de la suspensión, la torta de filtración se secó a 100°C. La torta seca se mezcló en un tambor rotatorio con 10% en peso (basado en sustancia seca de alúmina más caolín) de polipivalolactona como agente formador de poros y con 20% en peso (basado en sustancia seca de alúmina más caolín) de fibras de asbesto como material fibroso inorgánico. A partir de la mezcla resultante se comprimieron artículos aplastados en forma de paralelepípedo rectángulo con longitud, anchura y espesor respectivamente, de 30 10 y 0,5 cm. Los artículos aplastados así preparados se convirtieron a continuación en artículos cerámicos como se ha descrito para las losas del tipo A en el Ejemplo I. Después de ello, los artículos cerámicos se trataron ulteriormente como se ha descrito

10

15

20

25

30

7.7.70

382197



en dicho Ejemplo para depositar cobre sobre dichos artículos. El contenido de cobre de las losas fué del 9%, calculado como cobre metálico, sobre el peso total.

EJEMPLO V

5

En el ejemplo que sigue, se incorpora polvo de vidrio a la mezcla de material soporte oxílico deshidratado y aglutinante cerámico.

10

Se prepararon aceptores en forma de losas de acuerdo con el método utilizado para la preparación de losas del tipo A en el Ejemplo I, utilizando un método de mezclado húmedo. La mezcla obtenida comprendía 100 gramos de gamma-alúmina precalcificada (850°C), 25 gramos de caolín, 11,25 gramos de polipropileno, 2,8 gramos de polvo de vidrio y 350 gramos de agua. Después de secado a 100°C, el contenido de humedad sobre los componentes secos era aproximadamente de 80% en peso. Esta mezcla se conformó en losas que tenían respectivamente una longitud y una anchura de 15 cm y un espesor de 0,5 cm por medio de un método de prensado en dos etapas, aplicando una presión final de 88 kg/cm².

15

20

Los artículos conformados se trataron posteriormente -calcificación y deposición de metal- como se ha descrito en el Ejemplo I para las losas del tipo A. El contenido de cobre de las losas acabadas fué del 5%.

25

Las losas así preparadas demostraron ser muy resistentes mecánicamente en el ensayo de fijación-regeneración descrito.

30

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 29 de Julio de 1.969, con el número



69 11550 reivindicaciones 1 a 17, 30, 31, 33, 34, 35, 39,
40, 41 y 44 y 29 de Octubre de 1.969, con el número
69 16267 reivindicaciones 23, 24, 25, 42 y 43, se acogen
a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto so-
bre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

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 si-
guientes:

1ª.- Un procedimiento para la fabricación de
artículos conformados, adecuados para uso como cataliza-
dor o aceptor que comprende uno o más metales y/o compues-
tos metálicos soportados por un material soporte, en el
que una mezcla que comprende un material soporte oxidico
previamente deshidratado y un aglutinante cerámico se
transforma en uno o más artículos conformados, los artí-
culos conformados se calientan a una temperatura a la que
se calcinan convirtiéndose en artículos cerámicos, se apli-
can uno o más metales y/o compuestos metálicos a los ar-
tículos cerámicos después de la calcinación, y los artí-
culos cerámicos se calcinan después otra vez.

2ª.- Un procedimiento como el reivindicado en
la reivindicación 1, en el que dicha mezcla se conforma
en una o más placas.

7.7.70

382197

30



3ª.- Un procedimiento como el reivindicado en una o ambas reivindicaciones anteriores, en el que se hace uso de un material soporte de óxido finamente dividido y un aglutinante coloidal.

5

4ª.- Un procedimiento como el reivindicado en una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que se hace uso, como material soporte de óxido, de un óxido de aluminio activo, preparado por sinterización de un óxido de aluminio hidratado a una temperatura comprendida entre 800 y 1100°C.

10

5ª.- Un procedimiento como el reivindicado en una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que se hace uso de una arcilla como aglutinante cerámico.

15

6ª.- Un procedimiento como el reivindicado en una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que los artículos conformados se calientan a una temperatura comprendida, entre 800 y 1100°C, operación que puede ir precedida por un secado a una temperatura de 100°C como mínimo.

20

7ª.- Un procedimiento para la fabricación de artículos conformados, adecuados para su uso como catalizador o aceptor.

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

25

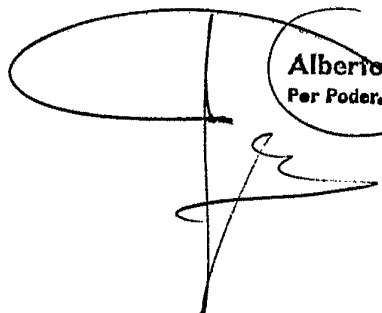
382197 30



Esta Memoria consta de treinta y tres hojas es
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 DIC. 1972

P.A.


Alberto de Elzaburo
Per Poder.

27-12-72
LFG.

Handwritten initials or mark, possibly 'LFG'.

382197

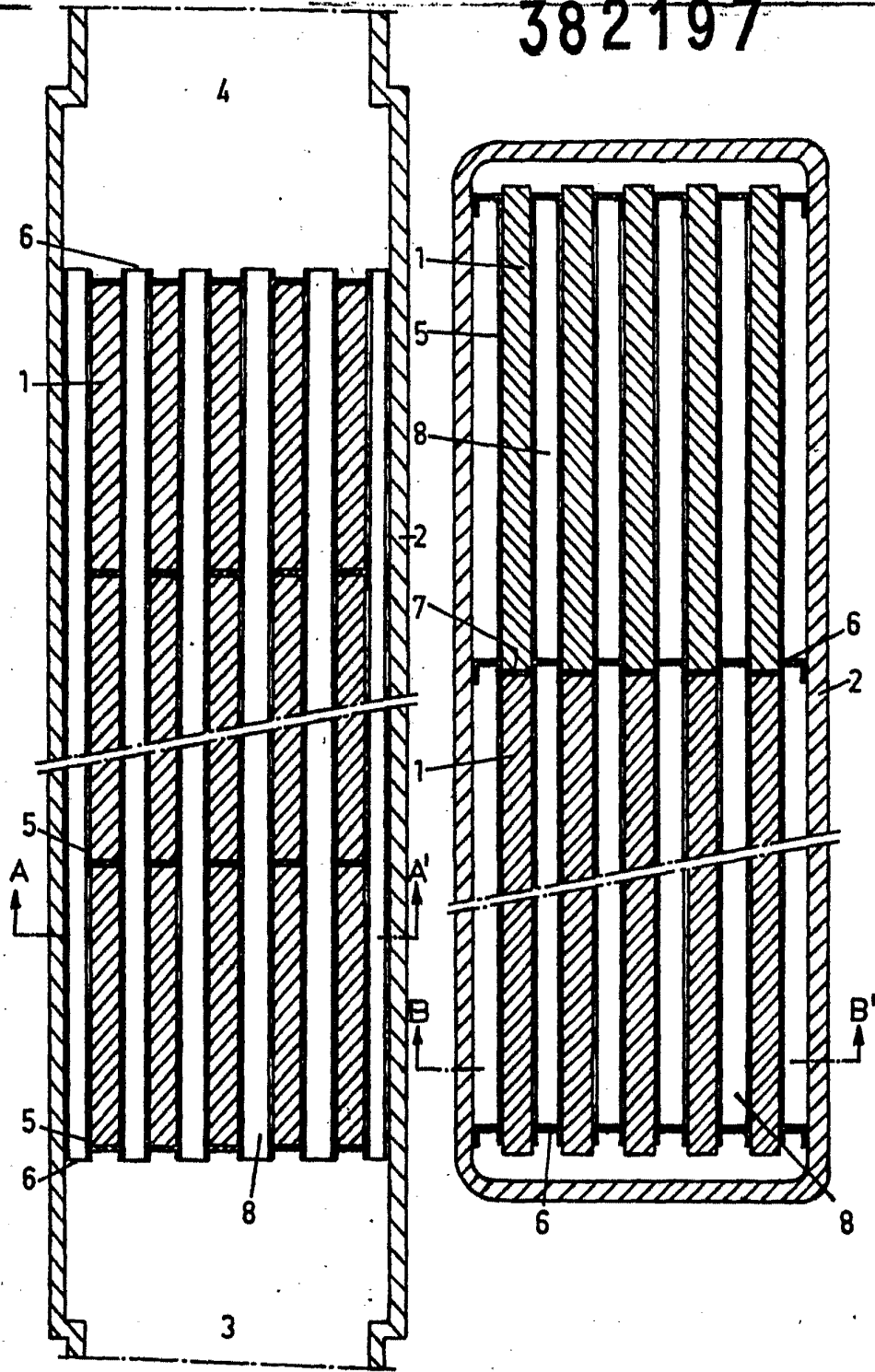


FIG. 1
B-B'

FIG. 2
A-A'

Alberto de Elzabio
Por Poder.

382197

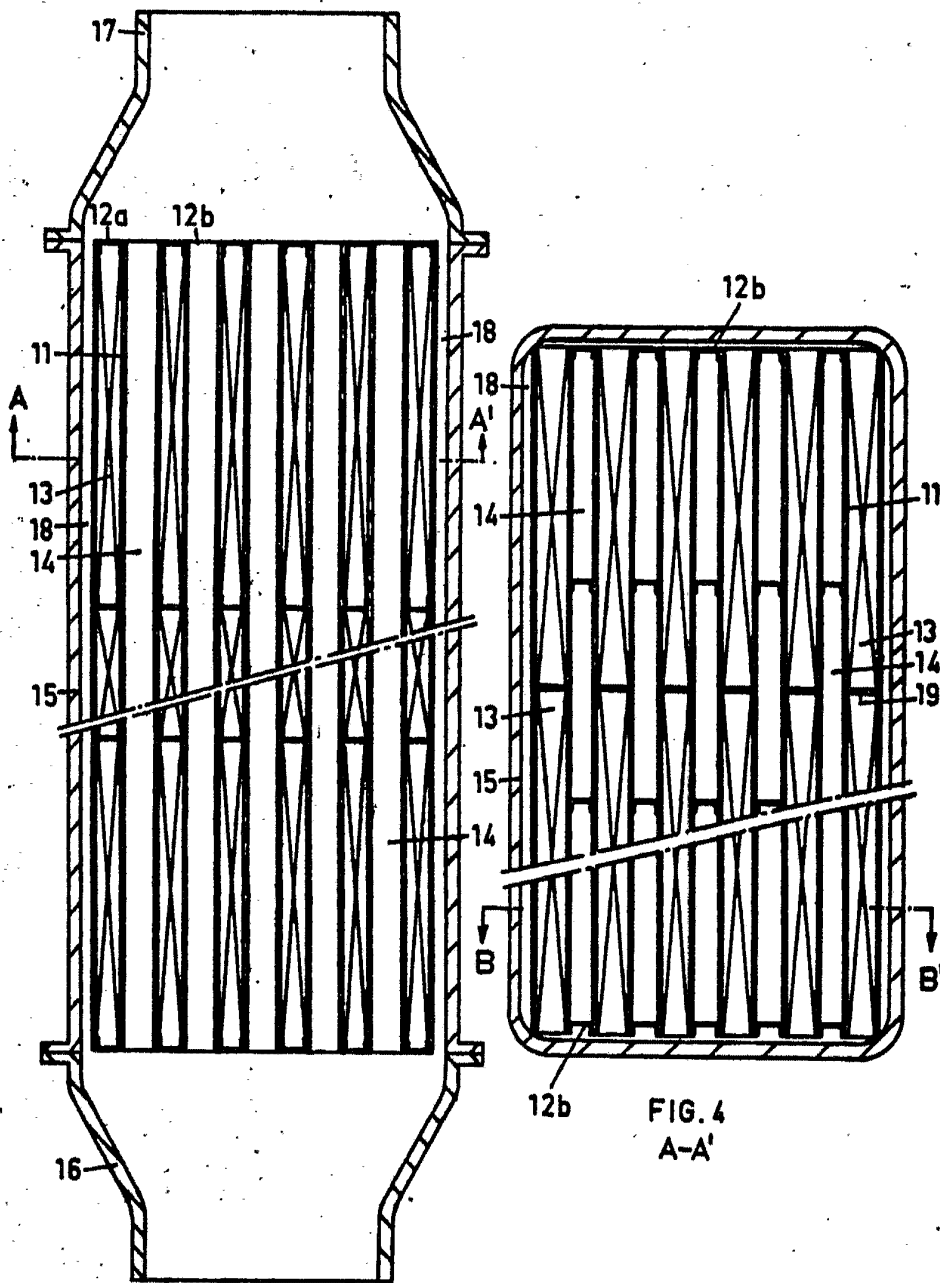


FIG. 3
B-B'

FIG. 4
A-A'

Alberto de Azavedo
per l'Autore