

387550

P. - 46.714

387550

RSPH/122
P 6640 Sp



Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>B 01</u>
SUBCLASE <u>B</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA 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 REDUCIR EL CONTENIDO TOTAL DE
AZOTRE EN GASES RESIDUALES DE CLAUS"

(Clase Internacional C01b)

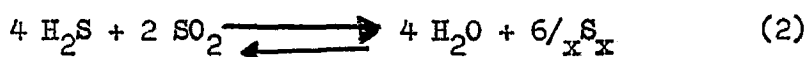
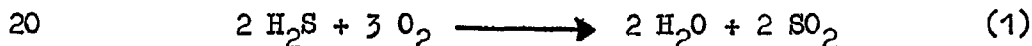
=====

1.2.71.

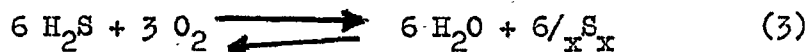


La invención se refiere a un procedimiento para reducir el contenido total de azufre en gases residuales de Claus.

El procedimiento para preparar azufre elemental a partir de sulfuro de hidrógeno, por oxidación parcial del mismo mediante oxígeno o un gas que contenga oxígeno, tal como aire, seguido por reacción del dióxido de azufre formado a partir del sulfuro de hidrógeno, con la parte restante del sulfuro de hidrógeno, en presencia de un catalizador, es conocido como procedimiento Claus. Este procedimiento, que es usado frecuentemente tanto en refinerías como para elaboración del sulfuro de hidrógeno recuperado del gas natural, es efectuado en una instalación Claus, que comprende una cámara de combustión seguida por uno o más lechos catalíticos, estando dispuestos en medio uno o más condensadores en los que los productos de reacción son enfriados y el azufre líquido separado es recuperado. Las diversas etapas del procedimiento pueden representarse por las siguientes ecuaciones de reacción.



estando representada la reacción total por la ecuación (3):



Para temperaturas menores de 500°C, el símbolo x de la anterior ecuación tiene un valor de 8.

Dado que el rendimiento de azufre elemental recuperado, respecto al sulfuro de hidrógeno introducido, no es completamente cuantitativo, una cierta cantidad de sulfuro de hidrógeno y dióxido de azufre sin reac-

30
1.2.71.

387550

15 FEB



5 cionar es eliminada del procedimiento Claus. Estos gases son quemados normalmente en un horno (procedimiento durante el cual todo el sulfuro de hidrógeno es convertido en dióxido de azufre) y descargados subsiguientemente a la atmósfera, por una chimenea alta. La cantidad de azufre recuperado depende en cierta medida del número total de lechos catalíticos usados en el procedimiento Claus. En principio, se puede recuperar el 98% del azufre cuando se usan tres lechos.

10 Vista a la luz de los requisitos, cada vez más rígidos, respecto a la reducción de la contaminación del aire, la elaboración de los gases residuales de Claus de esta manera es menos deseable. Además, implica una cierta pérdida de rendimiento de azufre.

15 La presente invención proporciona un procedimiento mediante el cual se puede reducir drásticamente el contenido total de azufre en los gases residuales de Claus, o bien, más en general, de gases residuales de procedimientos del tipo Claus, como resultado de lo cual se mejora considerablemente el rendimiento de azufre recuperado. En particular, la invención proporciona un procedimiento para tratar gases residuales de Claus que, además de sulfuro de hidrógeno y dióxido de azufre, contienen también sulfuro de carbonilo y/o disulfuro de carbono.

20
25 Según el procedimiento de la invención, el contenido total de azufre en los gases residuales de Claus es reducido haciendo pasar dichos gases residuales que, además de sulfuro de hidrógeno y dióxido de azufre, contienen también sulfuro de carbonilo y/o disulfuro de carbono, junto con un gas que contenga hidrógeno y/o monó

30
1.2.71.

387550

75



xido de carbono, a una temperatura mayor de 175°C, sobre un catalizador de metal del grupo VI y/o grupo VIII soportado en un soporte oxidado inorgánico, poniendo en contacto subsiguiente o simultáneamente los gases residuales así tratados con un catalizador sólido, para convertir el sulfuro de carbonilo y/o disulfuro de carbono a sulfuro de hidrógeno, y finalmente poniéndolos en contacto con un adsorbente o absorbente, para eliminar sulfuro de hidrógeno de dichos gases.

10

En la solicitud de patente, se entenderá que gases residuales de Claus significa los gases restantes que son obtenidos tras el último lecho catalítico de una instalación Claus. Es habitual aplicar procedimientos Claus en los que se hace uso de dos lechos, pero regularmente se usa también un tercer lecho catalítico. Además de sulfuro de hidrógeno y dióxido de azufre, en proporción de aproximadamente 2:1, los gases residuales de este tipo contienen también azufre, oxígeno, nitrógeno y pequeñas cantidades de gases inertes, si la instalación Claus trabaja con aire, agua en forma de vapor de agua, dióxido de carbono, y pequeñas cantidades de monóxido de carbono. Según el modo de operación del procedimiento Claus, y/o la presencia de hidrocarburos en la alimentación para el procedimiento Claus, los gases residuales de la instalación Claus pueden contener también sulfuro de carbonilo y/o disulfuro de carbono, además de los compuestos antes mencionados. Sus cantidades pueden variar entre 0,05 y 0,5% en volumen, en el caso del sulfuro de carbonilo, y de 0,05 a 0,4% en volumen en el caso del disulfuro de carbono.

15

20

25

30

1.2.71.

387550

5 FEB 1950



5 El procedimiento según la invención puede ser aplicado adecuadamente a los gases residuales obtenidos de un procedimiento Claus que trabaje con oxígeno insuficiente, en relación a la cantidad requerida estequiométricamente.

10 Tras haber pasado el último lecho y el condensador asociado para la recuperación de azufre elemental, los gases residuales de Claus tienen normalmente una temperatura de 130 a 170°C. Para la etapa de reducción sobre el catalizador de metal del grupo VI y/o grupo VIII, sin embargo, los gases residuales han de tener una temperatura mayor, y por tanto estos gases residuales han de ser calentados primero hasta una temperatura mayor de 175°C. Los gases residuales de Claus son llevados preferi-
15 blemente hasta una temperatura comprendida entre 180 y 350°C, y más preferiblemente entre 200 y 300°C.

20 El aumento de temperatura hasta más de 175°C es también importante, en vista de la presencia de pequeñas cantidades de azufre elemental en forma de niebla en los gases residuales. Esta objetable niebla de azufre desaparece elevando la temperatura por encima del punto de rocío del azufre. También se ha hallado que, como resultado de elevar la temperatura hasta más de 175°C, y preferiblemente hasta más de 180°C, la presencia de azufre elemental en la fase gas no tiene efecto adverso sobre
25 la actividad catalítica del catalizador de reducción a usar.

30 Tras calentar hasta una temperatura mayor de 175°C, los gases residuales de Claus, junto con hidrógeno o un gas que contenga hidrógeno, son llevados sobre

1.2.71.



el catalizador de metal del grupo VI y/o grupo VIII, para reducir el dióxido de azufre a sulfuro de hidrógeno. Al mismo tiempo el azufre elemental es convertido en sulfuro de hidrógeno. Los catalizadores de reducción usados pueden ser catalizadores que contienen molibdeno, wolframio y/o cromo como metal del grupo VI, y/o preferiblemente un metal del grupo del hierro, tal como cobalto, níquel y/o hierro, como metal del grupo VIII.

El catalizador de reducción usado puede ser también un catalizador que contenga renio, esté o no combinado con un metal del grupo VI y/o grupo VIII. El renio puede estar presente como elemento metálico, o en forma de óxido o sulfuro.

El soporte oxidado inorgánico puede ser alúmina, sílice, óxido de magnesio, óxido de boro, óxido de torio, óxido de circonio, o una mezcla de dos o más de estos compuestos. Son catalizadores de reducción adecuados para ser usados según el procedimiento de la invención un catalizador de Ni/Mo/Al₂O₃ o de Co/Mo/Al₂O₃.

El catalizador de metal del grupo VI y/o grupo VIII se usa preferiblemente en forma sulfurada. La sulfuración se puede efectuar de antemano, mediante un agente de sulfuración adecuado tal como una mezcla de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno que contenga de 10 a 15% en volumen de sulfuro de hidrógeno. Sin embargo, también se puede sulfurar el catalizador usado in situ, mediante los propios gases residuales de Claus.

El tratamiento de los gases residuales con un gas que contenga hidrógeno y/o monóxido de carbono se efectúa preferiblemente a una temperatura comprendida en-

30
1.2.71.

387550

-5 FEB 1971



5 tre 180 y 350°C, y más preferiblemente entre 200 y 300°C. Aunque la presión aplicada es principalmente atmosférica, también se pueden usar presiones ligeramente elevadas, si se desea. La velocidad espacial horaria de gas aplicada durante la reducción es de 500 a 10.000 litros normales de gas residual de Claus por litro de catalizador por hora.

10 El gas que contiene hidrógeno y/o monóxido de carbono usado puede ser ventajosamente un gas que contenga ambos compuestos, tal como gas de ciudad, gas de agua, gas de síntesis y similares. También se puede usar hidrógeno o monóxido de carbono puros. Son gases o mezclas gaseosas ricas en hidrógeno adecuadas el gas residual de una unidad de reformación catalítica, el gas producido en
15 una instalación de hidrógeno, o el gas obtenido de una unidad de tratamiento de gases crudos saturados de petróleo.

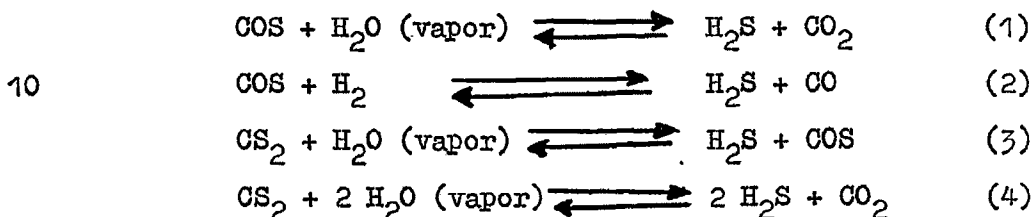
20 El gas que contiene hidrógeno contiene preferiblemente al menos 20% en volumen de H₂, o una cantidad equivalente de hidrógeno y/o monóxido de carbono. El hidrógeno o gas que contiene hidrógeno es usado en cantidad tal que la proporción entre hidrógeno y dióxido de azufre es de 3:1 a 15:1. Esta proporción es preferiblemente de 3,5:1 a 8:1.

25 Los anteriores intervalos siguen siendo iguales cuando se usan mezclas de gas reductor que contengan tanto hidrógeno como monóxido de carbono, y cuando se usa solo monóxido de carbono, ya que el monóxido de carbono es equivalente al hidrógeno. Si también hay azufre elemental presente en los gases residuales de Claus, la
30 1.2.71.



cantidad de hidrógeno y/o monóxido de carbono requerida puede ser calculada también sobre la base del azufre elemental, como tanto por ciento de SO_2 .

5 Mediante la expresión "catalizador sólido para la conversión de sulfuro de carbonilo y/o disulfuro de carbono a sulfuro de hidrógeno" se entiende cualquier material sólido capaz de catalizar al menos una de las siguientes reacciones:



Dicho catalizador se elige preferiblemente del grupo que consta de alúmina, bauxita, arcillas activadas, fosfato de aluminio, óxido de torio y cloruro de magnesio. Para fines prácticos, se prefieren los catalizadores a base de óxido, consistiendo los catalizadores más preferidos en, o comprendiendo, alúmina. La alúmina puede estar opcionalmente impregnada con una solución acuosa
 15 muy concentrada de fosfato de metal alcalino, por ejemplo con una solución que contenga 30% o más de fosfato tripotásico y/o ortofosfato dipotásico.

Se prefiere la alúmina como catalizador sólido para la conversión de sulfuro de carbonilo y/o disulfuro de carbono según una o más de las reacciones antes
 25 indicadas, dado que este material tiene una actividad de conversión muy alta. Esta actividad de conversión es mayor según sea mayor el área superficial específica del catalizador, y por tanto se hace preferiblemente uso de alúmina con un área superficial específica mayor de $50 \text{ m}^2/\text{g}$.

30
1.2.71.

387550



Los gases residuales que, junto con un gas que contiene hidrógeno y/o que contiene monóxido de carbono, han sido hechos pasar sobre el catalizador de metal del grupo VI y/o grupo VIII, son puestos en contacto subsiguiente o simultáneamente con dicho catalizador sólido. Las velocidades espaciales horarias de gas usadas varían entre 500 y 30.000 litros normales por litro de catalizador sólido por hora.

El contacto simultáneo de los gases residuales de Claus con los dos catalizadores es posible usando el catalizador de metal del grupo VI y/o grupo VIII, y el catalizador sólido, en mezcla en un lecho aceptor fijo. Alternativamente, dichos dos catalizadores pueden ser dispuestos en un solo reactor, en dos o más lechos catalíticos separados, variando el nivel de cada uno de los lechos catalíticos según la velocidad espacial horaria de gas deseada para los dos catalizadores.

Los gases residuales que han sido tratados con un gas que contiene hidrógeno y/o monóxido de carbono, son puestos preferiblemente en contacto con dicho catalizador sólido a una temperatura de 200 a 350°C. El procedimiento según la invención ofrece la gran ventaja de que no se requiere enfriamiento ni calentamiento intermedios de los gases residuales. Los gases residuales de Claus y los gases residuales tratados obtenidos de ellos pueden ser hechos pasar sobre el catalizador de metal del grupo VI y/o grupo VIII, y ser puestos en contacto con el catalizador sólido, para la conversión de sulfuro de carbonilo y/o disulfuro de carbono a sustancialmente la misma temperatura.

30
1.2.71.

387550

5 FEB 1977



Por la expresión "sustancialmente la misma temperatura" se entiende que, aparte de las fluctuaciones de temperatura que usualmente tienen lugar durante el funcionamiento normal, las temperaturas medias de los dos catalizadores difieren en no más de 30°C entre sí.

5

Tras haber sido puestos en contacto con el catalizador sólido, los gases residuales tratados son puestos subsiguientemente en contacto con un adsorbente o absorbente, para la eliminación de sulfuro de hidrógeno.

10

Para este fin se puede hacer uso de cualquier agente usual que capte química o físicamente al sulfuro de hidrógeno.

Estos agentes pueden ser subdivididos en agentes sólidos y líquidos. Un adsorbente sólido muy adecuado es el carbono activo, ya sea como tal o impregnado con soluciones

15

de compuestos químicos que por sí mismos son capaces de reaccionar con sulfuro de hidrógeno. Otros adsorbentes sólidos adecuados son los óxidos de ciertos metales, tales como óxido de hierro y óxido de cinc. Sin embargo, se hace uso más frecuentemente de absorbentes líquidos. Son ab-

20

sorbentes bien conocidos de este tipo las soluciones acuosas de alcanolaminas, aminas, amoníaco, carbonatos de metal alcalino, combinados o no combinados con pequeñas cantidades de otros compuestos tales como trióxido de arsénico, ácido selénico y/o ácido telúrico, fosfato potásico,

25

sulfolano y similares. También se puede hacer uso de soluciones de naturaleza oxidante, de manera que se forme azufre elemental. Estas últimas soluciones consisten generalmente en un absorbente del sulfuro de hidrógeno, en el que también se disuelve o suspende un oxidante o catalizador. Son oxidantes y/o catalizadores adecuados los poli-

30

1.2.71.

387550

5 FEB 1953



tionatos, óxido de hierro, tioaromáticos, complejos de cianuro de hierro, permanganatos y dicromatos.

Si se usa carbonato activo como adsorbente, la adsorción se efectúa preferiblemente entre 20 y 150°C, y a velocidades espaciales horarias de 750 a 2.000 litros normales de gas por litro de carbono activo por hora.

Los adsorbentes/absorbentes usados son preferiblemente regenerables, de manera que puedan ser regenerados tras la carga, mientras que el gas liberado que contiene sulfuro de hidrógeno puede ser recirculado, por ejemplo a la instalación Claus.

Los gases residuales que han sido liberados de compuestos de azufre por el procedimiento de la invención, y que ahora consisten principalmente en nitrógeno y dióxido de carbono, así como pequeñas cantidades de hidrógeno y trazas de sulfuro de hidrógeno, pueden ser descargados a la atmósfera. Si se desea, estos gases residuales pueden ser incinerados primero de manera usual, antes de ser llevados a la chimenea.

La invención se aclarará más con referencia a los ejemplos siguientes.

Ejemplo 1

Un gas residual de Claus sintético fue reducido sobre un catalizador de Co/Mo/Al₂O₃ sulfurado (3,2 partes en peso de Co/13,4 partes en peso de Mo/100 partes en peso de Al₂O₃), usando una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono. El gas residual de Claus sintético, que tenía un contenido variable de dióxido de azufre, y contenía aproximadamente 0,1% en volumen de sulfuro de carbono, fue hecho pasar sobre el catalizador junto con el

30
1.2.71.

387550

5 FEB



gas reductor, a una velocidad espacial horaria de gas de 1700 litros normales de gas por litro de catalizador por hora. La composición de la mezcla gaseosa total fue:

	SO ₂	variable
5	H ₂	0,5-0,6% en vol.
	CO	0,3-0,4% en vol.
	H ₂ S	1,2% en vol.
	COS	0,1% en vol.
	N ₂	el resto

10 El catalizador fue usado en forma de partículas que tenían un tamaño de 0,3-0,6 mm.

La sulfuración del catalizador se efectuó a una temperatura máxima de 375°C y presión de 10 kg/cm², usando una mezcla gaseosa de H₂/H₂S que contenía 12,5% en vol. de sulfuro de hidrógeno. La temperatura fue aumentada en etapas, durante un período de 4 horas, desde la temperatura ambiente a 375°C. Tras sulfurar, el catalizador fue enfriado hasta 100°C con suministro ininterrumpido de dicha mezcla gaseosa que contiene sulfuro de hidrógeno; 15 subsiguientemente solo se hizo pasar hidrógeno gaseoso, y 20 finalmente se inició la reducción del gas residual de Claus. El experimento se efectuó a diversas temperaturas de reducción. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla A.

1.2.71.

387550

5 FEB 1952



Tabla A

	Contenido de SO ₂ en la mezcla gaseosa, % en volumen (alimentación)	Temp. de reacción, °C	Conversión, %			Contenido de SO ₂ tras la reducción, % en volumen
			H ₂	CO	H ₂ + CO	
5	0,17	222	34	65	45	menos de 0,001
	0,17	250	27	100	50	menos de 0,001
	0,36	250	63	100	80	menos de 0,03
	0,36	280	89	100	94	menos de 0,001

Ejemplo 2

10 Un gas residual de Claus sintético, que además de dióxido de azufre y sulfuro de hidrógeno contenía también una pequeña cantidad de sulfuro de carbonilo y azufre elemental gaseoso, fue reducido con hidrógeno a 220°C, usando el mismo catalizador de Co/Mo/Al₂O₃ sulfurado que se empleó en los experimentos del ejemplo 1. El

15 gas residual fue pasado junto con el hidrógeno sobre dicho catalizador, a una velocidad espacial horaria de gas de 1400 litros normales de gas por litro de catalizador por hora. La composición de la mezcla gaseosa total, antes y

20 después de la reducción, se muestra en la tabla siguiente:

	Composición del gas, % en volumen	Antes de la reducción	Después de la reducción
	SO ₂	0,18	menos de 0,002
20	S ₈	0,018	
	H ₂	1,5	0,8
	H ₂ O	29	30
	H ₂ S	1,3	1,7
	COS	0,05	0,05
30	N ₂	el resto	el resto

1.2.71.

387550



-5 FEB 1951

La conversión total, basada en la cantidad de hidrógeno consumido, es 45%.

Ejemplo 3

5 Un gas residual de Claus, que contenía aproximadamente 0,1% en volumen de sulfuro de carbonilo, además de 0,17% en volumen de dióxido de azufre y 1,2% en volumen de sulfuro de hidrógeno, fue pasado junto con un gas que contenía hidrógeno sobre un catalizador de Co/Mo/ Al_2O_3 sulfurado, según se usó en el Ejemplo 1, a 222°C y
10 con velocidad espacial horaria de 1700 litros de gas por litro de catalizador por hora. La composición del gas tras la reducción fue como sigue:

	H_2S	1,3% en volumen
	COS	0,1% en volumen
15	CO_2	1,5% en volumen
	H_2	1,0% en volumen
	H_2O	36% en volumen
	N_2	el resto

20 El gas de la composición anterior fue pasado subsiguientemente a dos velocidades espaciales horarias diferentes, a 223°C, sobre un lecho de alúmina activada (tamaño de partícula 0,3-0,6 mm), para hidrolizar el sulfuro de carbonilo. A una velocidad espacial horaria de gas de 20.000 litros normales de gas por litro de cata
25 lizador por hora, se halló que la conversión de sulfuro de carbonilo era 80%, mientras que a una velocidad espacial horaria de gas de 10.000 litros normales de gas por litro de catalizador por hora se consiguió una conversión del 95%.

1.2.71.

387550-5 FEB



Ejemplo 4

Tras hidrólisis del sulfuro de carbonilo, el gas, que ahora contenía principalmente sulfuro de hidrógeno como compuesto de azufre, fue puesto en contacto con carbono activo que tenía un tamaño de partícula de 3 mm, un área superficial específica de 1200 m²/g, una densidad de 0,42 y un volumen de poros de 0,60 ml/g. La temperatura fue 130°C, mientras que se usó una velocidad espacial horaria de gas de 910 litros normales de gas por litro de catalizador por hora. La adsorción del sulfuro de hidrógeno fue 98%.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 21 de Septiembre de 1970, bajo el Nº 7013902, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre 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 siguientes:

1.- Un procedimiento para reducir el contenido total de azufre en gases residuales de Claus, donde dichos gases residuales, que además de sulfuro de hidrógeno y dióxido de azufre contienen también sulfuro de carbonilo y/o disulfuro de carbono, son hechos pasar junto

1.2.71.

[Handwritten signature]



5 con un gas que contiene hidrógeno y/o monóxido de carbono, a una temperatura mayor de 175°C, sobre un catalizador de metal del grupo VI y/o grupo VIII, soportado sobre un soporte oxidado inorgánico; los gases residuales así trata-
dos son puestos subsiguiente o simultáneamente en contac-
to con un catalizador sólido, para convertir sulfuro de carbonilo y/o disulfuro de carbono en sulfuro de hidrógeno, y finalmente son puestos en contacto con un adsorbente o absorbente, para eliminar sulfuro de hidrógeno de dichos gases.

10

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, donde los gases residuales de Claus son hechos pasar sobre el catalizador de metal del grupo VI y/o grupo VIII a una temperatura comprendida entre 180 y 350°C.

15

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, donde los gases residuales de Claus son hechos pasar sobre dicho catalizador a una temperatura comprendida entre 200 y 300°C.

20

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde los gases residuales de Claus y los gases residuales tratados obtenidos de ellos son hechos pasar sobre el catalizador de metal del grupo VI y/o grupo VIII, y son puestos en contacto con dicho catalizador sólido, a sustancialmente la misma temperatura.

25

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el gas que contiene hidrógeno y/o monóxido de carbono contiene al menos 20% en volumen de hidrógeno.

30
1.2.71.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el gas que contiene hidrógeno

/s/

387550



no y/o monóxido de carbono es usado en tal ^{5 FEB 71} caso, que la relación entre hidrógeno y dióxido de azufre es de 3:1 a 15:1.

5 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde dicho catalizador de metal del grupo VI y/o grupo VIII es sulfurado in situ mediante los gases residuales de Claus.

10 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde los gases residuales de Claus son hechos pasar sobre el catalizador a una velocidad espacial horaria de gas de 500 a 10.000 litros normales por litro de catalizador por hora.

15 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el catalizador de metal del grupo VI y/o grupo VIII, y dicho catalizador sólido, son usados en un solo reactor o en dos o más lechos catalíticos separados.

20 10.- Un procedimiento para reducir el contenido total de azufre en gases residuales de Claus.

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

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

5 FEB 71

Madrid,

P. A.

Alberto G. G. G.
Por Poder *Arta*

G.D.S.
1.2.71.