

416427

PATENTE DE INVENCION

R 2034.



F.C. 20-6-75

Int. Cl. BOLD, BELG

410427

Memoria Descriptiva
sobre:

PROCEDIMIENTO PARA TRATAR, POR VIA CATALITICA, GASES
RESIDUALES QUE CONTIENEN COMPUESTOS GASEOSOS DE AZUFRE.

Solicitante: RHONE-PROGIL, entidad francesa, residente en 6, rue
Piccini, 75766 Paris Cedex 16, Francia.

El invento se refiere a un procedimiento para
tratar, por via catalitica, según la reacción de Claus,
gases residuales que contienen diversos compuestos de
azufre y en particular compuestos hidrolizables de azufre.

5. Estos gases residuales a cuyas expensas se forma



la totalidad o parte de la cantidad de anhídrido sulfuroso necesaria, son tratados a temperaturas superiores a los 200°C sobre catalizadores constituidos por alúmina activa y por uno o varios óxidos, sulfuros o compuestos susceptibles de ser sulfurados, molibdeno, cobalto, níquel, hierro y uranio.

5. Este procedimiento posee la ventaja, pese a la sulfatación progresiva de los catalizadores, de conservar su eficacia tanto para la reacción de Claus propiamente dicha como para la hidrólisis de ciertos compuestos de azufre.

10. El presente invento se refiere a un procedimiento de tratamiento por vía catalítica de gases residuales que contienen diversos compuestos gaseosos de azufre.

15. Sabido es que se encuentran frecuentemente en la industria química mezclas gaseosas de composición compleja, cargadas de compuestos de azufre, tales como las mezclas gaseosas resultantes de la purificación de hidrocarburos naturales gaseosos o líquidos y que por depuración de estas mezclas gaseosas es posible recuperar cantidades muy importantes de azufre; los procedimientos de recuperación de este azufre, bien conocidos de una forma general desde hace tiempo, deben sin embargo perfeccionarse constantemente a fin de que el contenido en compuestos de azufre de estas mezclas gaseosas, una vez depuradas y listas para ser des-

20. pedidas a la atmósfera, se reduzca a un valor lo más bajo posible, en razón del establecimiento de normas de contaminación cada vez más severas.

25. De la manera más corriente, la mayor parte del azufre de las mezclas gaseosas susceptibles de tratamiento es en forma de sulfuro de hidrógeno y la recuperación de

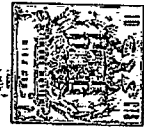
30.

40427

- 3 -



- este azufre se basa entonces generalmente en la reacción bien conocida de Claus, que puede obtenerse en medio gaseoso o líquido, entre el anhídrido sulfuroso resultante de la oxidación de una fracción conveniente del sulfuro de hidrógeno y la cantidad restante de este sulfuro de hidrógeno.
5. Interesa que esta reacción de Claus, que es un equilibrio, se realice a la temperatura más baja posible a fin de favorecer la obtención de azufre y, de hecho, puede obtenerse a la temperatura ordinaria a condición de ser activada por medio de catalizadores convenientes.
10. En la práctica industrial, el tratamiento de mezclas gaseosas fuertemente cargadas de sulfuro de hidrógeno se efectúa a menudo por etapas en fase gaseosa; una fracción notable del azufre se obtiene en primer lugar por simple enfriamiento parcial de estas mezclas gaseosas llevadas a una temperatura de aproximadamente 1000°C y parcialmente oxidadas por inyección de aire, para obtener la cantidad deseada de anhídrido sulfuroso; a continuación se tratan los gases en una serie de fases catalíticas intercaladas con condensadores, fases catalíticas en las cuales, para evitar que el azufre se deposite sobre los catalizadores, se mantienen las temperaturas, aunque inferiores a las de la primera fase térmica, por encima de los puntos de rocío del azufre que corresponden a los diversos contenidos de los gases en azufre en estas fases catalíticas; solamente la última fase, que debe preverse para recuperar al máximo las últimas trazas de azufre, funciona por medio de catalizadores muy activos a bajas temperaturas, poco superiores a los 100°C, a fin de que el agua producida escape en estado de vapor, siendo desorbido el azufre depositado entonces
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



sobre los catalizadores por vaporización o combustión.

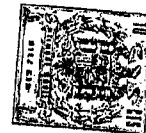
- No obstante, se observa con la mayor frecuencia que la eficacia de las instalaciones de depuración de las mezclas gaseosas industriales y de recuperación de azufre disminuye con el tiempo y una creciente proporción de compuestos gaseosos del azufre es rechazada a la atmósfera si las instalaciones no poseen dimensiones extra.
- 5.

- Esta disminución de eficacia es probablemente en relación con la sulfatación de los catalizadores, a menudo constituido por alúmina activa, empleados en las primeras fases de depuración; esta sulfatación es habitualmente progresiva y proviene de la presencia de trazas de oxígeno en los gases susceptibles de tratamiento, pero puede igualmente tener origen en las entradas de aire accidentales en los catalizadores incompletamente enfriados en el curso de detenciones de las instalaciones.
- 10.
- 15.

- Parece que esta sulfatación no solamente disminuye el rendimiento de la reacción de Claus, sino también el de las reacciones de destrucción por hidrólisis de los otros compuestos gaseosos del azufre presentes; estos otros compuestos del azufre son compuestos carbonatos tales como sulfuro de carbono y sulfuro de carbonilo cuya hidrólisis proporciona sulfuro de hidrógeno que se agrega al sulfuro de hidrógeno normalmente presente en las mezclas gaseosas y se convierte también en azufre; ahora bien, estos otros compuestos gaseosos por su simple presencia inhiben la reacción de Claus en las fases catalíticas sucesivas, lo cual contribuye a aumentar el contenido de los gases depurados en azufre que se halla en este caso presente en los mismos en forma de hidrógeno sulfurado y en forma de estos
- 20.
- 25.
- 30.

416427

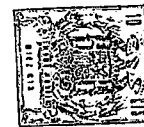
- 5 -



otros compuestos gaseosos no hidrolizados.

- Aunque sea posible disminuir los inconvenientes debidos a esta sulfatación agregando amoniaco o compuestos análogos a los gases, esta práctica presenta un cierto número de inconvenientes; así pues, es del mayor interés utilizar catalizadores que conserven una actividad suficiente en el tiempo, tanto para la reacción de Claus como para las reacciones de hidrólisis de los otros compuestos gaseosos del azufre; tales catalizadores permiten en este caso destruir en todo momento por completo los otros compuestos gaseosos del azufre en las primeras fases de la instalación, lo cual protege la fase de depuración final a baja temperatura; puede emplearse entonces en esta última fase, a fin de detener al máximo las últimas trazas de hidrógeno sulfurado, catalizadores muy eficaces, con frecuencia también constituidos por alúmina activa de gran superficie específica, pero que sean con todo particularmente sensibles a la presencia de estos otros compuestos gaseosos del azufre. La eficacia de la alúmina activa como catalizador de la reacción de Claus es en efecto bien conocida, pudiendo utilizarse este producto, en formas diversas, en lechos fijos, móviles, fluidos o de despegue, en todas las fases catalíticas de unidades de recuperación de azufre.

- Se ha puesto ahora a punto un procedimiento de tratamiento catalítico a temperaturas superiores a los 200°C de gases residuales ricos en sulfuro de hidrógeno y que contienen eventualmente derivados gaseosos hidrolizables del azufre tales como el sulfuro de carbono y el sulfuro de carbonilo, cuya eficacia se mantiene en el curso del tiempo.
- Este procedimiento consiste en hacer pasar estos gases re-



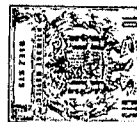
- siduales que contienen el gas sulfuroso necesario para la reacción de Claus, proviniendo este gas sulfuroso de la oxidación parcial de estos gases y/o de un agregado sobre catalizadores formados por un soporte de alúmina activa de
5. gran superficie específica y que comprende óxidos, sulfuros o compuestos susceptibles a la sulfuración, en particular en el curso del funcionamiento, de uno o de varios de los metales comprendidos en el grupo constituido por molibdeno, cobalto, níquel, hierro y uranio; las alúminas activas convenientes poseen una superficie específica $150 \text{ m}^2/\text{g}$ y con
10. preferencia un volumen poroso $0,2 \text{ cm}^2/\text{g}$ y la cantidad en peso de los metales en forma de óxidos, sulfuros u otros compuestos necesarios para asegurar la estabilidad de la actividad en el tiempo de los catalizadores puede variar, con
15. relación a la alúmina, de 1 a 15 % y se halla comprendida con preferencia entre 2 y 8 %.

- Estos catalizadores poseen en efecto en estado nuevo una gran actividad y se ha observado además que, incluso habiendo sido accidentalmente fuertemente sulfatados,
20. guardan sensiblemente su actividad inicial cuando se ponen en contacto con gases de las composiciones habituales y cuyas temperaturas son las de las primeras fases de las unidades de depuración; se piensa que la fijación de radicales SO_4 sobre estos catalizadores es mucho menos sólida que sobre
25. alúmina activa.

- Los catalizadores utilizados en el procedimiento del invento pueden prepararse de diversas formas conocidas; no obstante, una que conviene generalmente de modo particular consiste en impregnar los soportes de alúmina activa
30. con soluciones de compuestos metálicos susceptibles de pro-

496427

- 7 -

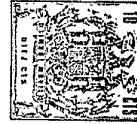


- porcionar facilmente los óxidos correspondientes por descomposición térmica, seleccionándose la concentración de las soluciones para obtener la cantidad deseada de los metales catalíticos en el catalizador terminado; las soluciones más
5. indicadas son a menudo las de los nitratos de metales; sin embargo, pueden emplearse otros compuestos tales como sales orgánicas como los acetatos, sales en las cuales entren los metales en el radical ácido, así como complejos; los catalizadores así preparados se sulfuran probablemente de forma
10. progresiva en el curso de su empleo; no obstante, puede existir cierto interés en sulfurarlos antes de su empleo por medio de corrientes gaseosas de composición conveniente.

- A fin de mostrar el interés de los catalizadores utilizados en el procedimiento del invento, y que pueden emplearse en lecho fijo o en lecho fluido, se facilitan a continuación diversos ejemplos de los resultados comparativos en lecho fijo, en los cuales se han hecho variar los parámetros más importantes.
- 15.

EJEMPLO 1

20. Este ejemplo comparativo se destina unicamente a mostrar el papel desempeñado por la sulfatación de diversos catalizadores; a fin de reproducir coeficientes de sulfatación análogos a los que pueden obtenerse en las unidades industriales tras varios años de funcionamiento, estos diversos catalizadores son tratados a presión atmosférica durante 4 horas a 450°C por aire al cual se ha mezclado 30 % en volúmen de anhídrido sulfuroso; en estas condiciones el porcentaje de radicales SO_4 fijos se halla comprendido entre
25. 7 y 9 % en peso del catalizador. Los diversos catalizadores comparados en este ejemplo son: o alúmina activa de 350
- 30.



m²/g de superficie específica y de 0,53 cm³/g de volumen poroso en bolas de 0,6 a 1 mm de diámetro, o esta misma alúmina impregnada de soluciones de nitratos de metales a fin de obtener los contenidos deseados en óxidos tras secado y calcinación a 500°C durante 4 horas.

5.

Los catalizadores que contienen metales, a fin de ser rápidamente puestos sensiblemente en el mismo estado que durante su funcionamiento, son a continuación sulfurados en una corriente de nitrógeno a la cual se ha mezclado 8 % en volumen de sulfuro de hidrógeno, a la temperatura de 350° durante 2 horas a presión atmosférica.

10.

Todas las pruebas se efectúan colocando 100 cm³ de estos diversos catalizadores así como estos mismos catalizadores en estado nuevo en un tubo de reacción de 40 mm de diámetro, mantenido a 350°C y después a 300°C.

15.

La corriente gaseosa tratada posee una capacidad de 1200 cm³/mn para obtener un tiempo de contacto de 5 m.; presenta la composición volumétrica siguiente, análoga a la de los gases tratados en las unidades industriales:

20.

H ₂ S	8 %
SO ₂	4 %
H ₂ O	23 %
N ₂	65 %

25.

Los gases que salen del reactor son analizados por cromatografía a fin de determinar el coeficiente ρ_{SO_2} de transformación del anhídrido sulfuroso que expresa en este caso igualmente el rendimiento en azufre de la reacción.

30.

La tabla 1 siguiente reúne las características de los catalizadores utilizados, así como los resultados obtenidos.

416427

- 9 -



T A B L A 1

CATALIZADORES				° SO ₂ %	
Nº	Composición	Superficie específica m ² /g	Volúmen poroso cm ³ /g	a 350°C	a 300°C
1	Alúmina nueva	350	0,53	72	84
	activa sulfatada	310	0,53	69	75
2	Alúmina nueva + 4%Co	275	0,49	72	84
	activa sulfatada	240	0,48	72	83
3	Alúmina nueva + 3%Fe	265	0,50	71,5	83
	activa sulfatada	250	0,50	71	81
4	Alúmina nueva + 3,3%Mo	245	0,52	71	82
	activa sulfatada	240	0,51	71	80

- Esta tabla muestra bien que si el coeficiente de transformación de SO₂ es excelente sobre alúmina nueva, este coeficiente disminuye sensiblemente sobre alúmina sulfatada, en tanto que los catalizadores que contienen metales dan un coeficiente de transformación que disminuye relativamente mucho menos y que, a pesar de la sulfatación, permanece próximo al rendimiento termodinámico a la temperatura considerada, la cual es de 72 % a 350°C y de 84 % a 300°C.

EJEMPLO 2

- Este ejemplo reúne resultados relativos al tratamiento de gases cuya composición es mucho más compleja y se aproxima más a las de los gases susceptibles de tratamiento en las unidades de recuperación de azufre.

416427



Esta composición es, en volúmen:

- | | | |
|----|------------------|------|
| 5. | H ₂ S | 6 % |
| | CS ₂ | 1 % |
| | SO ₂ | 4 % |
| | H ₂ O | 28 % |
| | N ₂ | 61 % |

Las pruebas se efectúan en el mismo reactor que el indicado en el ejemplo anterior con las capacidades gaseosas correspondientes a tiempos de contacto de 3, 5 y 8 s., siendo las temperaturas correspondientes a estos tres tiempos de contacto respectivamente de 320, 335 y 335°C.

Los catalizadores probados son los catalizadores 1, 2 y 4 del ejemplo anterior en estado nuevo y en estado sulfatado; se ha medido no solamente el coeficiente de transformación/SO₂ sino igualmente el coeficiente de hidrólisis/CS₂ del sulfuro de carbono.

T A B L A 2

CATALIZADORES	Tiempo de contacto 3 s. a 320°C		Tiempo de contacto 5 s. a 335°C		Tiempo de con- tacto 8 s. a 335°C	
	ρ_{SO_2}	ρ_{CS_2}	ρ_{SO_2}	ρ_{CS_2}	ρ_{SO_2}	ρ_{CS_2}
1 nuevo sulfatado	77 78	34 4	61 60	78 25	61 60	98,8 65
2 nuevo sulfatado	77 78	38 15	60 61	79 35	62 60	100 85
3 nuevo sulfatado	78 79	37 15	61 61	80 51	62 62	100 93

Estos ensayos prueban que los catalizadores utilizados en el procedimiento del invento son capaces no so-

478427



- lamente de realizar la reacción de Claus sobre el sulfuro de hidrógeno presente originalmente en las corrientes gaseosas susceptibles de tratamiento, sino igualmente realizarla sobre el sulfuro de hidrógeno procedente de la hidrólisis previa de los derivados gaseosos del azufre, y ello pese a un coeficiente de sulfatación normalmente obtenido en las unidades industriales al cabo de varios años de funcionamiento.

EJEMPLO 3

10. Este ejemplo concierne a algunos resultados obtenidos con catalizadores sulfatados de diferentes contenidos en metal catalítico y que emplean la misma alúmina activa como soporte que la de los catalizadores de los ejemplos anteriores; el metal escogido es el molibdeno.
15. Las pruebas se efectúan a la temperatura de 335°C con el mismo equipo que el utilizado en los ejemplos anteriores y con la misma mezcla gaseosa que la del ejemplo 2.

20. La tabla 3 siguiente facilita los valores de ρ_{SO_2} para sus tiempos de contacto de 5 s. y los valores de ρ_{CS_2} para los tiempos de contacto de 5 y 8 s.

T A B L A 3

Catalizadores % en peso de molibdeno con relación al soporte de alúmina	ρ_{SO_2}		ρ_{CS_2}	
	5 s.	5 s.	5 s.	8 s.
0	60	25	65	
1,3	61	50	90	
3,3	61	51	93	
6,6	61	55	96	



- Estas pruebas muestran que el mantenimiento de la eficacia de los catalizadores que contienen metales se encuentra para diferentes contenidos de estos metales; sin embargo las proporciones más indicadas se encuentran, según los casos, entre 2 % y 8 % en peso de estos metales con relación a la alúmina.

EJEMPLO 4

- Este ejemplo se destina a mostrar la influencia de la superficie específica del soporte sobre los resultados obtenidos.

Las pruebas se efectúan a la temperatura T de 335°C de la misma forma y con una corriente gaseosa de igual composición que la indicada en el ejemplo anterior.

- Los catalizadores probados son todos en estado sulfatado y solamente difieren por las características de la alúmina activa utilizada; contienen todos 3,3 % en peso con relación al soporte de molibdeno como metal catalítico.

Los resultados obtenidos se indican en la tabla 4 siguiente.

20.

T A B L A 4

CARACTERISTICAS DEL SOPORTE DE ALUMINA Superficie específica y volumen poroso	ρ_{SO_2}	ρ_{CS_2}	
	5 s.	5 s.	8 s.
80 m ² /g 0,50 cm ³ /g	35	27	50
150 m ² /g 0,50 cm ³ /g	53	44	82
200 m ² /g 0,53 cm ³ /g	60	50	93
350 m ² /g 0,53 cm ³ /g	61	51	93

416427

- 13 -



- Este ejemplo muestra la disminución neta de los rendimientos con la superficie específica de los soportes y que una alúmina solamente de superficie activa al menos igual a 150 m²/g como soporte proporciona catalizadores de actividad suficiente.
- 5.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con el nº 72.23497 de 29 de junio de 1.972, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA TRATAR, POR VIA CATALITICA, GASES RESIDUALES QUE CONTIENEN COMPUESTOS GASEOSOS DE AZUFRE; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.
- 20.
- 1.- Procedimiento para tratar, por vía catalítica, gases residuales que contienen compuestos gaseosos de azufre, así como el gas sulfuroso necesario para la reacción de Claus, proviniendo este gas sulfuroso de la oxidación parcial de estos gases y/o de un agregado, caracterizado porque se hacen pasar estos gases a temperaturas superiores a los 200°C sobre catalizadores formados por un soporte de alúmina activa de una superficie específica al menos igual a 150 m²/g y que contienen óxidos, sulfuros o compuestos susceptibles de ser sulfurados con uno o varios metales to-
- 25.
- 30.

SR

64649



mados del grupo constituido por molibdeno, cobalto y hierro, pudiendo eventualmente agregarse uranio.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el volumen poroso de la alúmina utilizada es al menos igual a $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$.

3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la cantidad de metales con relación a la alúmina varía de 1 a 15 % y preferentemente de 2 a 8 % en peso.

10. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque los catalizadores se someten a un tratamiento de sulfuración antes de su utilización.

15. 5.- Procedimiento para tratar, por vía catalítica, gases residuales que contienen compuestos gaseosos de azufre, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20.

Madrid, 9 de Jun. 1973

RHONE-PROGIL.

J. GOMEZ ACEBO Y MOJES

en p. Firmados J. Gomez Acebo y Mojes

José Gómez Acebo

JM