

F.C. 18-11-75

424306

27 MAR.



424306

P.- 56.753

K 5141 SPA

|                           |
|---------------------------|
| <p>Clase: <i>Bolj</i></p> |
|---------------------------|

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.

entidad holandesa

establecida en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN ACEPTOR DE OXIDOS DE AZUFRE"

(Clase Internacional BOLj)



27

424306

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un aceptor para óxidos de azufre, que comprende uno o más metales y/o compuestos metálicos depositados sobre un soporte, por impregnación de un soporte adecuado con ayuda de una o más disoluciones de uno o más compuestos metálicos.

Se refiere en particular a un procedimiento para la preparación de aceptores para la eliminación de óxidos de azufre de gases que los contienen, y que aparecen, por ejemplo en forma de gases de escape de centrales termoeléctricas u otras instalaciones que queman combustibles que contienen azufre.

La expresión "aceptor para los óxidos de azufre" quiere decir una sustancia sólida que es capaz de fijar óxidos de azufre, bien física o químicamente. Para la eliminación de óxidos de azufre de gases en condiciones oxidantes se emplean aceptores que constan de cobre y/u óxido de cobre sobre alumina en calidad de soporte. Los óxidos de azufre, incluyendo tanto el dióxido de azufre como el trióxido de azufre, son fijados por el aceptor, y los gases, que ahora están exentos de óxidos de azufre, pueden descargarse a la atmósfera sin causar contaminación del aire. El aceptor cargado puede regenerarse des-



424306

pués con un gas reductor, obteniéndose un gas residual de regeneración que es muy rico en dióxido de azufre. Este gas rico en dióxido de azufre puede emplearse para la preparación de ácido sulfúrico o azufre elemental. El aceptor regenerado es capaz de fijar nuevas cantidades de óxidos de azufre en condiciones oxidantes.

Para la preparación de aceptores se puede partir de soportes obtenidos mezclando hidróxido de aluminio o alúmina con un aglutinante adecuado, tal como arcilla, y formando los cuerpos de soporte deseados a partir de la mezcla resultante, de manera conocida per se, siendo calcinados los cuerpos a temperaturas superiores a 780°C. Los soportes obtenidos de este modo ofrecen la ventaja de tener una estabilidad física y química muy elevada. Estas propiedades son altamente deseables, en particular para aceptores que están sometidos a alta temperatura a la acción, tanto de gases reductores como oxidantes. No obstante, un inconveniente de los aceptores acabados que se obtienen de estos soportes depositando cobre sobre el soporte por impregnación, con ayuda de disoluciones acuosas de compuestos de cobre, es que, en general, muestran una actividad inferior a la de los aceptores basados en soportes que contienen alú-



424306

mina que no han sido calcinados a temperaturas superiores a 780°C.

Con el fin de preparar aceptores que tengan una actividad inicial muy alta, además de una buena estabilidad física y química, se ha propues-  
5 to impregnar soportes que contienen alúmina que han sido calcinados a una temperatura superior a 780°C, antes de su impregnación con una disolución de un compuesto de cobre, o al mismo tiempo que la misma, con  
10 una disolución de un compuesto de magnesio, aluminio, titanio y/o zirconio. La capacidad de separación de óxidos de azufre con ayuda de los aceptores así preparados ofrece posibilidades de mejora.

Se ha encontrado ahora un procedimiento de  
15 preparación de aceptores de óxidos de azufre con una estabilidad física y química muy elevada, que tienen una capacidad mucho más elevada que los aceptores conocidos hasta ahora para separar óxidos de azufre de gases. "Capacidad" quiere decir la cantidad de óxidos  
20 de azufre que puede separarse de una corriente dada de gases que contienen óxidos de azufre por una cantidad dada de aceptor.

Según la invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de un aceptor para óxi-  
25 dos de azufre, que consta de uno o más metales y/o com



424306

- puestos metálicos depositados sobre un soporte por impregnación de un soporte adecuado con ayuda de una o más disoluciones de uno o más compuestos metálicos, que comprende impregnar un soporte que
- 5 contiene alúmina, que ha sido calcinado a una temperatura superior a 780°C, con
- a) una disolución que contiene cationes de uno o más de los metales aluminio, magnesio, titanio y zirconio;
  - 10 b) una disolución que contiene cationes de cobre, y
  - c) una disolución que contiene cationes de uno o más metales alcalinos, efectuándose la impregnación del soporte que contiene alúmina, que ha sido calcinado a una temperatura superior a 780°C,
  - 15 con las disoluciones citadas en b) y c) después de la impregnación con la disolución citada en a), o al mismo tiempo que ella.

Se prefiere que las disoluciones que contienen los metales citados, y que se usan para impregnar el soporte que contiene alúmina que se ha calcinado a una temperatura superior a 780°C (que se denominará también soporte que contiene alúmina), sean disoluciones acuosas, aunque también pueden usarse disoluciones que comprendan otros disolventes, tales

20 como metanol, etanol, acetona y similares.

25



424306

Preferiblemente, las disoluciones contienen sales de los metales citados, aunque en modo alguno se excluyen, por ejemplo, las disoluciones acuosas de hidróxidos de uno o más metales alcalinos.

5 Es muy adecuado emplear sales de ácidos orgánicos y de ácidos inorgánicos (en particular ácido nítrico) de los metales citados. También puede elegirse el empleo de sales de ácido sulfúrico de dichos metales, porque después de un simple secado el receptor  
10 acabado puede usarse como está para el fin previsto iniciando el procedimiento con una operación de reducción, como se describirá más adelante con mayor detalle.

15 La secuencia de impregnación del soporte que contiene alúmina con la disolución que contiene cationes de cobre y la disolución que contiene cationes de uno o más metales alcalinos puede elegirse a voluntad, siempre que estas impregnaciones se efectúen al mismo tiempo que la impregnación con una disolución que contiene cationes de uno o más de los metales aluminio, magnesio, titanio y zirconio, o después de la misma.

25 Se prefiere que el soporte que contiene alúmina que ha sido calcinado a una temperatura superior a 780°C, se impregne con una disolución que contiene



424306

cationes de cobre, cationes de uno o más metales al  
calinos, y cationes de uno o más de los metales alu  
minio, magnesio, titanio y zirconio (llamada co-im-  
pregnación).

5                    Aunque pueden usarse disoluciones que con-  
tienen cualquiera de los cationes de los metales al-  
calinos litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, se  
da preferencia al empleo de disoluciones que contie-  
nen cationes de sodio, porque son fácilmente obteni-  
10                    bles y dan buenos resultados.

                    De los cationes de los metales aluminio, mag  
nesio, titanio y zirconio se da preferencia a los ca-  
tiones de aluminio, porque las sales de aluminio están  
disponibles en cantidad abundante, y dan lugar a la  
15                    formación de aceptores muy activos de los óxidos de  
azufre.

                    En el caso de usar la co-impregnación para  
la deposición de los metales sobre el soporte que con-  
tiene alúmina, puede usarse tanto la técnica de impreg  
20                    nación en "seco" como en "húmedo".

                    El cobre se usa generalmente, en el aceptor  
de óxidos de azufre, en una forma oxidada depositada  
sobre el soporte que contiene alúmina. El soporte que  
contiene alúmina empleado según el procedimiento de la  
25                    invención contiene, preferiblemente, al menos 30% en

27 MAR 1974

424306

5 peso de alúmina, y si se desea puede constar enteramente de alúmina. Además de la alúmina, el soporte puede contener otros compuestos de tipo óxido, tales como sílice, magnesia, óxido de zirconio, óxido de torio, y similares.

10 El procedimiento según la invención es particularmente adecuado para la preparación de aceptores basados en soportes que contienen alúmina que se han calcinado a una temperatura comprendida entre 800°C y 1.800°C, y preferiblemente entre 850°C y 1.300°C.

15 Pueden obtenerse soportes que contienen alúmina, del tipo descrito anteriormente, mezclando una alúmina, una alúmina hidratada y/o hidróxido de aluminio con uno o más alquitrinantes cerámicos, y posiblemente con adición de un agente formador de poros y/o un lubricante, transformando la mezcla en artículos conformados, y calcinando dichos artículos conformados a una temperatura superior a 780°C.

20 La mezcla de alúmina, alúmina hidratada y/o hidróxido de aluminio, y aglutinante cerámico, puede transformarse fácilmente en cualquier forma deseada, tal como nódulos, tabletas, extruídos, anillos o piezas coladas cerámicas, por ejemplo tejas.

25 El aglutinante cerámico usado puede ser ar-

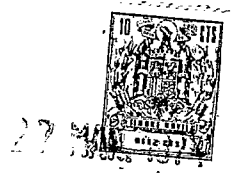


424306

5 cilla, tal como caolín, caolinita, atapulgita, haloisita, montmorillonita, bentonita y/o sepiolita, Según el tipo de arcilla usada, pueden variar las propiedades y la resistencia mecánica del soporte acabado, como comprenderán los expertos en la técnica. Se prefieren el caolín y/o la bentonita, porque pueden lograrse fácilmente en estado puro, y pueden reducirse fácilmente al tamaño de partícula deseado.

10 La cantidad de aglutinante cerámico a emplear depende en cierto grado del tipo de arcilla empleada, pero puede determinarse fácilmente en cada caso particular. En general se usan de 0,04 a 1, y más preferiblemente de 0,1 a 0,5 partes en peso  
15 de arcilla por parte en peso de alúmina.

Los cuerpos de soporte obtenidos de este modo son ya ligeramente porosos. Sin embargo, la porosidad puede aumentarse considerablemente añadiendo agentes formadores de poros al material de partida.  
20 Son agentes adecuados las sustancias combustibles, tales como harina, azúcar, serrín, resina, ceras y similares. Son agentes formadores de poros muy adecuados la polipivalolactona o el polipropileno en particular. Preferiblemente, el agente formador de  
25 poros se usa en una proporción de 25% en peso, y más



424306

preferiblemente de 8 a 15% en peso, basado en el peso de alúmina y aglutinante.

5 El lubricante empleado puede ser ácido esteárico, poli(alcohol vinílico), o una emulsión de una cera sintética.

10 La resistencia mecánica de los soportes que contienen alúmina puede aumentarse añadiendo un vidrio a la mezcla de alúmina y/o alúmina hidratada con uno o más aglutinantes cerámicos. Preferiblemente, el vidrio que se emplea tiene un punto de fusión inferior a la temperatura a la que se calcinan los artículos conformados.

15 El vidrio, que es muy adecuado se encuentra en forma de vidrio en polvo, harina de vidrio o frita de vidrio, puede añadirse a dicha mezcla además del aglutinante cerámico, o en sustitución de parte del mismo. Preferiblemente, el vidrio se añade a la mezcla en una proporción menor del 10% en peso (con relación a materia seca). Son proporciones muy adecuadas de vidrio las comprendidas en el intervalo de desde 1 a 6% en peso. El vidrio usado puede ser vidrio sódico-cálcico, vidrio de borosilicato y/o vidrio de plomo.

20 El material de partida que se emplea preferiblemente en la preparación de los soportes que contienen alúmina descritos anteriormente es la alúmina,

25



21 188  
424306 27

y en particular la gamma-alúmina.

La mezcla de la alúmina, la alúmina hidrata-  
da o el hidróxido de aluminio, el aglutinante cerámi-  
co y cualquier otro aditivo, tal como vidrio, lubri-  
cante y/o agente formador de poros, puede efectuarse  
5 de cualquier manera conocida en la técnica, por ejem-  
plo mezclando estos materiales, en un estado finamen-  
te dividido, bien en seco o en presencia de agua o  
cualquier otro agente humectante. Cualquiera que sea  
10 la técnica de mezcla empleada, se prefiere que al ob-  
tener los artículos conformados la mezcla contenga al  
menos 60% en peso, y más preferiblemente 70 a 85% en  
peso de humedad. Una vez obtenidos, los artículos con-  
formados se someten primero, usualmente, a secado por  
15 aire y/o secado a temperaturas de aproximadamente  
100-120°C antes de ser calcinados a más de 780°C.

Se obtienen aceptores muy buenos por impreg-  
nación del soporte que contiene alúmina con una diso-  
lución que contiene cationes de cobre, cationes de  
20 aluminio, magnesio, titanio y/o zirconio, y opcional-  
mente cationes de uno o más metales alcalinos, diso-  
lución que contiene el cobre y uno o más de los meta-  
les aluminio, magnesio, titanio y zirconio en una re-  
lación atómica de desde 1:0,5 a 1:5. Más preferiblemen-  
25 te, el cobre se aplica por co-impregnación con alumi-

424306

27



nio, por medio de una disolución de impregnación que contiene estos metales en una relación atómica de des de 1:1 a 1:3.

5 Para el uso previsto, el contenido de cobre de los aceptores que contienen cobre puede variar entre amplios límites, según el área superficial específica del material de soporte empleado. Este contenido es usualmente de 1 a 15% en peso, basado en el peso del soporte acabado. Sin embargo, se obtienen resulta-  
10 dos óptimos con aceptores que contienen de 4 a 10% en peso de cobre.

El contenido de metal alcalino (en particular sodio) de los aceptores puede variar entre límites amplios. Son muy adecuadas las proporciones de desde 1  
15 a 30, y en particular de 2 a 20% en peso, con relación al aceptor acabado. La relación atómica del metal alcalino y el cobre en los aceptores acabados es muy adecuadamente de 1,2 a 2,8.

Una vez que la sal de cobre y las sales de los  
20 demás metales especificados se han depositado sobre el soporte, este último, después de un secado opcional, puede calcinarse de nuevo, es decir a temperaturas inferiores a 600°C, y preferiblemente de 350°C a 550°C.

Una vez secado y calcinado, el aceptor, en la  
25 mayoría de los casos, contiene cobre en forma oxidada, y

27 M



424306

5 puede usarse como tal para la aceptación de óxidos de azufre. En caso de usar sulfatos durante la impregnación, se precisa una operación de reducción con el fin de poner a los aceptores en un estado adecuado para aceptar óxidos de azufre. Es muy adecuado efectuar esta operación de reducción con ayuda de un gas que contiene hidrógeno libre, como se describe más adelante para la regeneración de un aceptor cargado con óxidos de azufre.

10 Los aceptores que contienen cobre tienen la gran ventaja de que, una vez cargados con óxidos de azufre, con formación de sulfato de cobre, pueden regenerarse a una temperatura que es la misma, o sustancialmente la misma, a la que tuvo lugar la aceptación.

15 El trabajar a temperaturas de aceptación y regeneración que difieren sólo ligeramente no es solo ventajoso desde el punto de vista de la economía de calor, sino que también es de importancia muy grande para la vida del aceptor. Para lograr un proceso justificable económicamente,

20 es esencial que el aceptor usado sea capaz de regenerarse varios miles de veces sin perder demasiada estabilidad y actividad. Esta larga vida no se consigue fácilmente con aceptores que tienen que calentarse y/o enfriarse, en cada regeneración, en un intervalo relativamente amplio de temperaturas. De hecho, la estabi-

25

424306



lidad física y química de los aceptores que contienen cobre puede perjudicarse considerablemente por este tipo de cambios de temperatura.

5 Los aceptores preparados según el procedimiento de la presente invención tienen una mayor capacidad de aceptación de óxidos de azufre que los aceptores que contienen la misma proporción de cobre, pero sin compuesto de metal alcalino.

10 Como resultado de la gran capacidad de aceptación de óxidos de azufre de los aceptores preparados según la invención, una proporción dada de óxidos de azufre puede separarse de una corriente gaseosa con ayuda de menos aceptor que lo que hasta ahora era necesario, lo que hace posible la utilización de instalaciones más pequeñas. Si se desea emplear la misma proporción del aceptor según la invención que la era necesaria hasta ahora con los aceptores de la técnica anterior, para la aceptación de la misma proporción de óxidos de azufre, la aceptación y la regeneración pueden  
15 efectuarse a una temperatura inferior a la necesaria con aceptores de la técnica anterior, lo que es una ventaja técnica.  
20

La invención se refiere también a un procedimiento de separación de óxidos de azufre de gases que  
25 los contienen, en condiciones oxidantes, en el que estos

424306



gases se ponen en contacto con un aceptor que contiene cobre obtenido como se ha descrito anteriormente, a temperaturas de 325°C a 475°C, y preferiblemente de 325°C a 430°C, y en presencia de oxígeno, y dicho aceptor, una vez cargado con óxidos de azufre, se regenera con un gas reductor a temperaturas que están en el mismo intervalo de temperaturas que las empleadas para la separación de óxidos de azufre, y el aceptor regenerado se pone de nuevo en contacto con gases que contienen óxidos de azufre en presencia de oxígeno.

El gas reductor que puede emplearse para la regeneración es hidrógeno o mezclas gaseosas que contienen hidrógeno y/o monóxido de carbono. También se pueden emplear hidrocarburos ligeros o sus mezclas, tales como metano, etano, propano o mezclas técnicas, tales como gas natural o cabezas de destilación obtenidas en una destilación directa de petróleo. Si se desea, estos gases reductores pueden emplearse diluidos con gases inertes tales como nitrógeno y/o vapor de agua.

Cuando se regenera el aceptor cargado, se obtiene un gas rico en dióxido de azufre con una concentración relativamente alta de dióxido de azufre. Por consiguiente, el procedimiento según la invención es muy adecuado para tratar grandes cantidades de gases o mezclas de gases que contienen concentraciones relativa

424306

27 MAR 1974



mente bajas de óxidos de azufre. El gas rico en dióxido de azufre puede transformarse después en azufre elemental o en ácido sulfúrico de manera conocida. Si el procedimiento según la invención se aplica a gases de escape de un proceso Claus, el gas de regeneración rico en dióxido de azufre puede recircularse al propio proceso de Claus de manera sencilla. Para transformar dicho gas en ácido sulfúrico, es ventajoso enfriar el gas obtenido en la regeneración en tal grado que se forma un condensado, y someter a un arrastre con vapor al condensado resultante, con el fin de desprender dióxido de azufre del mismo.

El procedimiento según la invención se explicara mejor haciendo referencia a los Ejemplos siguientes:

EJEMPLO 1

Se preparó un material de soporte que contenía alúmina, como sigue:

7065 g de una alúmina en polvo secada por pulverización y disponible en el comercio, que contenía 30,1% en peso de agua, se mezclaron con 1390 g de caolín en polvo, 565 g de polipropileno en polvo, 140 g de polvo de vidrio sódico-cálcico, y 290 g de bentonita de Wyoming en polvo.

Después de mezclar los ingredientes durante

424306<sup>27</sup> MR.



15 minutos en una máquina amasadora, se añadieron 11  
litros de agua destilada que contenía 5 ml. de diso-  
lución de silicato de sodio (28,5% en peso de  $\text{SiO}_2$ )  
y 2 ml de detergente ("TEEPOL"). La mezcla se amasó  
5 después durante 1 hora, y la pasta resultante se ex-  
truyó a través de una boquilla de extrusión que tenía  
una abertura de 1,5 mm. Las piezas extruídas formadas  
se secaron en una estufa a  $120^\circ\text{C}$ , se calcinaron duran-  
te 3 horas a  $600^\circ\text{C}$ , y finalmente durante 2 horas a  
10  $1100^\circ\text{C}$ . Las piezas extruídas resultantes tenían un  
área superficial de  $99,5 \text{ m}^2/\text{g}$  y un volumen de poros  
de  $0,37 \text{ ml/g}$ , medidos ambos con nitrógeno por el méto-  
do B.E.T.

Las piezas extruídas se impregnaron en esta-  
15 do seco con una disolución acuosa que contenía nitratos  
de sodio, cobre y aluminio. Las concentraciones de las  
sales eran tales que el acceptor final tenía una compo-  
sición, en partes en peso, de 5 Cu/3 Na/3,3 Al/100 de  
soporte tras una calcinación a  $500^\circ\text{C}$  durante 3 horas.  
20 De modo similar se preparó un acceptor que no contenía  
sodio, hasta una composición final, en fórmula-peso,  
de 5 Cu/3,3 Al/100 de soporte.

Se determinó la capacidad de aceptación de  
SO<sub>2</sub> de los aceptores así obtenidos, de la manera si-  
25 guiente:

424306



Un gas de chimenea preparado artificialmente (composición en % en volumen 6,0 de  $O_2$ , 14,6 de  $CO_2$ , 78,6 de  $N_2$ , 0,3 de  $SO_2$ ) se hizo pasar con vapor de agua (relación en volumen de vapor de agua/gas seco, 0,06) a una velocidad espacial de 8.000 litros normales de gas/l de aceptor/h a  $400^\circ C$ , sobre 10 ml de extruídos, durante un tiempo previamente establecido. Al cabo de este tiempo se determinó la pérdida acumulativa de  $SO_2$ , como tanto por ciento de la cantidad total de  $SO_2$  pasada sobre el aceptor. El aceptor se purgó después con nitrógeno durante 5 minutos, y después se regeneró a  $400^\circ C$  con una mezcla gaseosa reductora que comprendía vapor de agua e hidrógeno en una relación molar de 4,0 a una velocidad espacial de 250 litros normales de gas húmedo/l de aceptor/hora, hasta que se hubieron liberado todos los óxidos de azufre separables. El aceptor se lavó después con nitrógeno durante 5 minutos a  $400^\circ C$ . Después se comenzó un nuevo ciclo de aceptación durante otro tiempo previamente establecido, de diferente magnitud que el anterior, y así sucesivamente. De los resultados obtenidos puede calcularse el número de moles de  $SO_2$  aceptados por átomo de cobre en el aceptor, en relación con la pérdida acumulativa de  $SO_2$ . Los resultados se dan en la Tabla A:

25

20-3-74

- 18 -

27 MAR 1974

424306

TABLA A

| Nº | Composición del aceptor<br>(partes en peso) | Moles de SO <sub>2</sub> aceptado por<br>átomo de Cu <sup>2+</sup> a una pérdida<br>acumulativa de SO <sub>2</sub> de |      |      |      |      |
|----|---|---|------|------|------|------|
|    |   | 5%  | 10%  | 20%  | 30%  | 40%  |
| 1  | 5Cu/3,3 Al/100 soporte                      | 0,3   | 0,48 | 0,7  | 0,87 | 1,03 |
| 2  | 5Cu/3,3Al/3Na/100 soporte                   | 0,57  | 1,0  | 1,52 | 1,80 | 2,05 |

Es evidente que la capacidad de aceptación de SO<sub>2</sub> del aceptor 2 según la invención es superior a la del aceptor 1, que no es según la invención.

EJEMPLO II

De modo similar al descrito en el Ejemplo I, se prepararon aceptores que constaban de materiales extruídos con un diámetro de 1 mm. Se sometieron a ensayo con el mismo gas de chimenea artificial descrito en el Ejemplo I, y se empleó el mismo procedimiento de regeneración. Las temperaturas de aceptación y regeneración se variaron de 350°C a 430°C, efectuándose cada ciclo de regeneración a sustancialmente la misma temperatura que el ciclo de aceptación anterior. Se determinó el número de moles de SO<sub>2</sub> aceptados por átomo de cobre a una pérdida acumulativa de SO<sub>2</sub>.

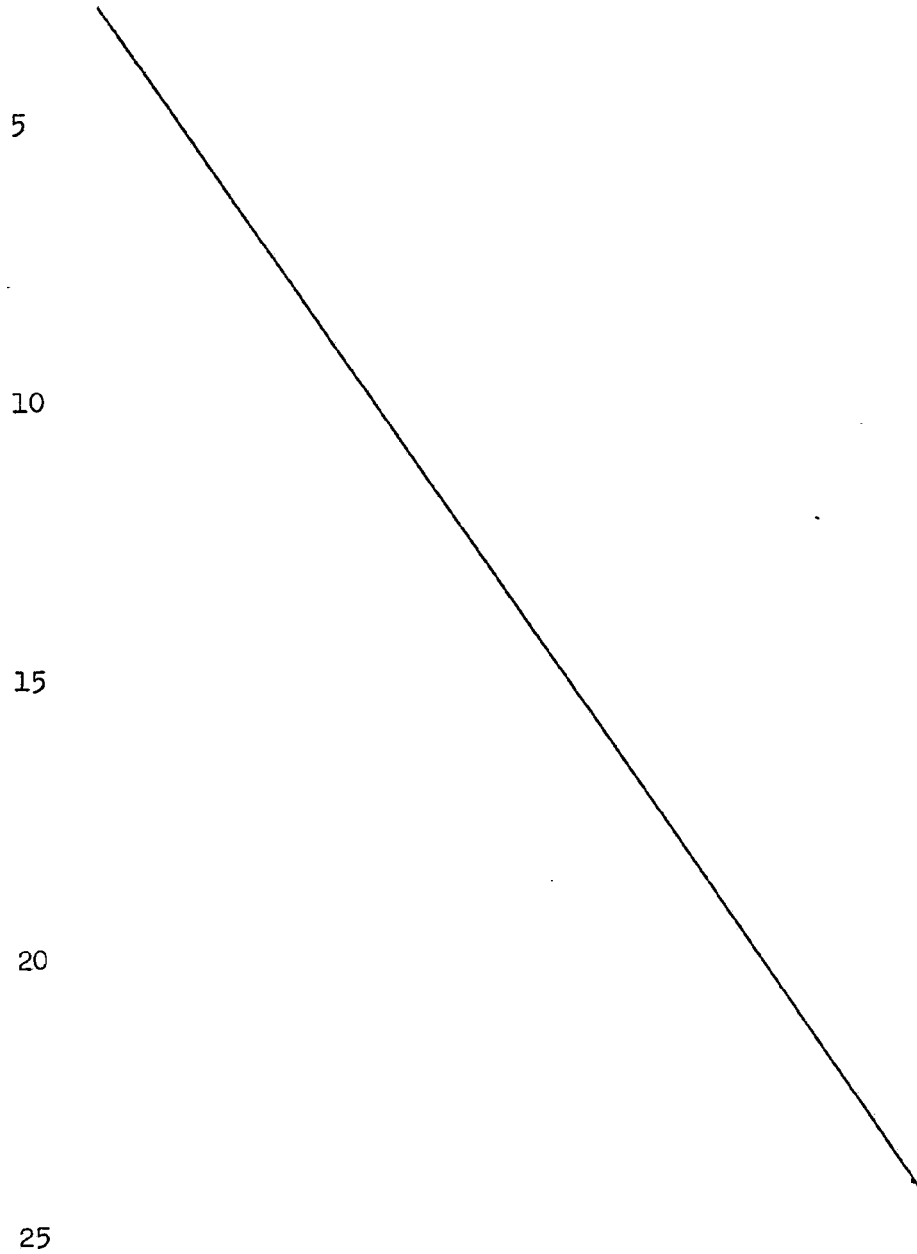
Como puede deducirse de la Tabla B, el aceptor 4 (según la invención) tiene una capacidad mucho mayor de aceptación de SO<sub>2</sub> a una temperatura dada y a una pérdida

27 N



424306

acumulativa dada de  $SO_2$  que el aceptor3(que no es según la invención).



20-3-74

- 20 -

TABLA B

| Nº | Composición del aceptor<br>(partes en peso) | Moles de SO <sub>2</sub> aceptados por átomo de Cu a una pérdida acumulativa de SO <sub>2</sub> del 10%, y a una temperatura de: (°C) |      |      |      |      |      |      |      |      |  |
|----|---|---|------|------|------|------|------|------|------|------|--|
|    |   | 350   | 360  | 370  | 380  | 390  | 400  | 410  | 420  | 430  |  |
| 3  | 5Cu/3,3Al/100 soporte                       | -   | -    | 0,10 | 0,32 | 0,50 | 0,63 | 0,72 | 0,77 | 0,80 |  |
| 4  | 5Cu/3Na/3,3Al/100 soporte                   | 0,2   | 0,44 | 0,69 | 0,94 | 1,17 | 1,4  | 1,65 | 1,83 | 2,0  |  |

424306



424306



EJEMPLO III

Se preparó a escala técnica, un material de soporte que contenía alúmina según las líneas generales dadas en el ejemplo I. A partir de este material se prepararon piezas extruídas de un diámetro de 1,2 mm. Las piezas extruídas se impregnaron en estado seco con una disolución acuosa que contenía nitratos de cobre, aluminio y sodio. Las concentraciones de sales eran tales que se obtuvieron aceptores finales que con-  
5 tenían 5 partes en peso de cobre, 3,3 partes en peso de aluminio, 100 partes en peso de soporte y diferentes proporciones de sodio.  
10

Se preparó una serie similar de aceptores, que contenían 3 partes en peso de Cu, 3,3 partes en peso de Al, 100 partes en peso de soporte, y diferentes proporciones de sodio.  
15

Se determinó, como se ha descrito en el Ejemplo I, la capacidad de aceptación de  $SO_2$  de los aceptores así obtenidos.

En las Tablas C y D se indican los números de moles aceptados por átomo de Cu, a una pérdida acumulativa de  $SO_2$  del 10%. Puede verse que en todas las series se obtienen los mejores resultados, independientemente del contenido de cobre, a una relación atómica de Na/Cu de  $2 \pm 0,8$ . También se deduce de las Tablas C y D que  
20  
25

424306



los aceptores que contienen 5 partes en peso de Cu dan mejores resultados que los que contienen 3 partes en peso de Cu, a las mismas relaciones Na/Cu.

TABLA C

Composición del aceptor (partes en peso) 5 Cu/3,3 Al/xNa/100 soporte

| x  | 0   | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |
|--|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Relación atómica Na/Cu   | 0   | 0,553 | 1,105 | 1,658 | 2,210 | 2,763 | 3,316 |
| moles de SO <sub>2</sub> aceptado por átomo de Cu a 10% de pérdida acumulativa | 0,5 | 0,64  | 1,13  | 1,20  | 1,20  | 1,20  | 1,04  |

TABLA D

Composición del aceptor (partes en peso) 3 Cu/3,3 Al/xNa/100 soporte

| x  | 0    | 1    | 2    | 3    | 4    |
|--|------|------|------|------|------|
| Relación atómica Na/Cu   | 0    | 0,92 | 1,84 | 2,76 | 3,68 |
| moles de SO <sub>2</sub> aceptado por átomo de Cu a 10% de pérdida acumulativa | 0,36 | 0,69 | 0,76 | 0,74 | 0,38 |

424306



La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 19 de Marzo de 1973, bajo el número 13115/73, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

10

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Un procedimiento para la preparación de un aceptor de óxidos de azufre, que contiene uno o más metales y/o compuestos metálicos depositados sobre un soporte por impregnación de un soporte adecuado con ayuda de una o más disoluciones de uno o más compuestos metálicos, que comprende impregnar un soporte que contiene alúmina, que ha sido calcinado a una temperatura superior a 780°C, con a) una disolución que contiene cationes de uno o más de los metales aluminio, magnesio, titanio y zirconio, b) una disolución que contiene cationes de cobre, y c) una disolución que contiene cationes de uno o

20

25

20-3-74

- 24 -

*Res*

424306

27 MAR 1974



5 más metales alcalinos, efectuándose la impregnación del soporte que contiene alúmina, que ha sido calcinado a una temperatura superior a 780°C, con las disoluciones citadas en b) y c) al mismo tiempo que la impregnación con la disolución citada en a), o después de la misma.

10 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que las disoluciones que contienen los cationes citados son disoluciones acuosas.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que las disoluciones acuosas contienen sales de ácido nítrico y/o ácido sulfúrico.

15 4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el soporte que contiene alúmina que ha sido calcinado a una temperatura superior a 780°C, se impregna con una disolución que contiene cationes de cobre, cationes de uno o más metales alcalinos, y cationes de uno o más de los metales  
20 aluminio, magnesio, titanio y zirconio.

5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los cationes de uno o más metales alcalinos son cationes de sodio.

25 6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los cationes de

*pe*

424306

27 MAR 1974



uno o más de los metales aluminio, magnesio, titanio y zirconio son cationes de aluminio.

5 7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el soporte que contiene alúmina se ha obtenido mezclando una alúmina, una alúmina hidratada y/o hidróxido de aluminio, con uno o más aglutinantes cerámicos, posiblemente con adición de un agente formador de poros y/o un lubricante, transformando la mezcla en piezas conformadas y calcinando dichas piezas conformadas a una temperatura superior a 10 780°C.

8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 7ª, en el que se añade un vidrio a la mezcla de una alúmina, una alúmina hidratada y /o hidróxido de aluminio con uno o más aglutinantes cerámicos. 15

9ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el soporte que contiene alúmina es impregnado con una disolución que contiene cationes de cobre, cationes de aluminio, magnesio, titanio, zirconio y opcionalmente cationes de uno o más metales alcalinos, conteniendo dicha disolución el cobre y uno o más de los metales aluminio, magnesio, titanio y zirconio en una relación atómica de 1:0,5 a 1:3. 20

10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 9ª, en el que la disolución contiene cobre y aluminio 25

129

27 MAR



424306

en una relación atómica de desde 1:1 a 1:2.

11ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido de metal alcalino del aceptor es de desde 2 a 20% en peso, basado en el peso de aceptor acabado.

12ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido de cobre del aceptor es de 4 a 10% en peso, basado en el peso del aceptor acabado.

13ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación atómica del metal alcalino y el cobre en el aceptor acabado es de 1,2 a 2,8.

14ª.- Un procedimiento para la preparación de un aceptor de óxidos de azufre.

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

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

Madrid, 27 MAR. 1974

P.A.

Alberto de Alzaburu  
Ingeniero

25

20-3-74 CAL.

- 27 -