



429606

PATENTE DE INVENCION

R 2138

BOIS; COLB

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE CATALIZADORES PARA
EL TRATAMIENTO SEGUN LA REACCION DE CLAUS DE GASES
INDUSTRIALES.

Solicitante: RHONE-PROGIL, entidad francesa, residente en 25,
Quai Paul Doumer 92408 - COURBEVOIE, Francia.

La presente invención se refiere a catalizadores para
tratamiento de gases industriales contentivos de derivados
hidrogenados y, eventualmente, de derivados carbonados
del azufre, así como de otros gases.

5

Se sabe que, frecuentemente, se encuentra en la in-



5 dustria química mezclas gaseosas de composición compleja
cargadas de compuestos del azufre, tales como las mezclas
gaseosas resultantes de la purificación de hidrocarburos
naturales gaseosos o líquidos y que, por depuración de esas
mezclas gaseosas, es posible recuperar cantidades muy im-
portantes de azufre. Los procedimientos de recuperación
de este azufre, muy conocidos de forma general desde hace
tiempo, deben ser, sin embargo, perfeccionados constante-
mente de modo que el contenido en compuestos de azufre de
10 estas mezclas gaseosas, una vez depuradas y dispuestas a
ser nuevamente lanzadas a la atmósfera, sea reducido a un
valor lo más bajo que sea posible, dadas las normas de con-
taminación, cada vez más severas.

15 Lo más corriente, es que la mayor parte del azufre
de las mezclas gaseosas a tratar esté bajo forma de hidró-
geno sulfurado, y la recuperación de este azufre está gene-
ralmente basada entonces sobre la reacción, muy conocida,
de Claus, que puede ser obtenida en medio gaseoso o líqui-
do, entre el anhídrido sulfuroso resultante generalmente
20 de la oxidación de una fracción conveniente del hidrógeno
sulfurado y la cantidad restante de dicho hidrógeno sulfu-
rado. Esta reacción de Claus, que es un equilibrio, resul-
ta interesante que se realice a la temperatura más baja po-
sible, al objeto de favorecer la obtención de azufre y, de
25 hecho, puede ser obtenida a la temperatura ordinaria con
tal que se active por medio de catalizadores convenientes.

30 En la práctica industrial, al objeto de obtener una
purificación acusada, hay que operar el tratamiento de mez-
clas de gas contentivo de diversos compuestos gaseosos del
azufre en una sucesión de etapas catalíticas; sin embargo,



se ha comprobado que a la salida de la última etapa el contenido de los gases en hidrógeno sulfurado y compuestos carbonados del azufre, rebasa las normas admitidas habitualmente. Esta imperfección de la depuración se hace por otra parte cada vez mayor con el tiempo y está en relación con la sulfatación de los catalizadores, que puede provenir de la presencia de trazas de oxígeno en los gases a tratar y es entonces progresiva, pero igualmente puede tener como origen nuevas entradas de aire accidentales en los catalizadores, incompletamente enfriadas durante paradas de las instalaciones.

Esta sulfatación progresiva trae como consecuencia una fuerte disminución de la actividad de los catalizadores corrientes respecto a la eliminación de los compuestos carbonados del azufre, y también disminuye la actividad de estos catalizadores con respecto a la reacción de Claus propiamente dicha, sobre todo si ésta tiene lugar a relativamente baja temperatura como sucede en el último convertidor de la sucesión de las etapas catalíticas, que está alimentado por un gas pobre en H_2S y funciona a temperaturas entre 200 y 220°C. Estos catalizadores ordinarios son lo más corrientemente, la bauxita, el carbón activo, soportes alcalinizados, la alúmina activa y catalizadores constituidos por sulfuros, óxidos o compuestos diversos como los del molibdeno, el titanio, el cobalto, el hierro, el uranio y el plomo, depositados sobre soportes varios.

De todos estos catalizadores, la alúmina activa es el más indicado, a condición de que la sulfatación sea lo más reducida posible, a fin de no abreviar la duración de la utilización. Sin embargo, las condiciones de empleo in-



dustrial, actualmente severas, utilizadas con vistas a conseguir la mejor depuración posible, hacen que en muchos casos la estabilidad de la alúmina activa no sea ya suficiente.

5 Se ha encontrado actualmente que los catalizadores cuyos soportes están constituidos de alúmina activa y comprenden compuestos de los elementos de la columna III A de la clasificación periódica, particularmente los del itrio, los del lantano y de la serie de los lantánidos, es decir, 10 de los elementos cuyo número atómico va de 58 a 71, tienen una resistencia particularmente alta al envejecimiento por sulfatación, y conservan, pese a un tratamiento severo en presencia de SO₂ y aire, una buena actividad catalítica para la reacción de Claus; más particularmente aún, los elementos a utilizar son el itrio, el lantano, el praseodimo, 15 el neodimo, el samario y el gadolinio.

Los catalizadores objeto de la presente invención, para poseer todas las cualidades requeridas, deben tener una superficie específica de, al menos, 80 m²/g, y contener 20 una proporción de compuestos de los elementos de la columna III A contada en óxidos, comprendida entre 1% y 20% de su peso; en estos catalizadores es posible añadir titanio cuyo interés ha sido mostrado por la solicitud de patente francesa n° 73.12658 depositada el 9 de abril de 1973 a 25 nombre de la solicitante y denominada "Catalizadores de tratamiento de gas contentivo de compuestos del azufre", así como compuestos de plomo cuyo interés ha sido mostrado por la solicitud de patente francesa depositada hoy y titulada "Catalizadores destinados al tratamiento de gases residuales contentivos de derivados gaseosos del azufre"; de 30

modo accesorio estos catalizadores pueden tener, además, pequeñas cantidades de compuestos del molibdeno, del cobalto, del níquel, del hierro y del uranio, aunque generalmente la presencia de estos otros elementos no aporta mejora muy notable sobre los resultados que permiten obtener los catalizadores.

Los catalizadores conformes a la invención, pueden prepararse de diversos modos. Por ejemplo, una forma conveniente muy conocida consiste en impregnar los soportes de alúmina activa de superficie específica deseada, con soluciones de compuestos metálicos susceptibles, sobre todo, de dar fácilmente los óxidos correspondientes por descomposición térmica en el aire, eligiéndose la concentración de las soluciones de forma que se obtenga la cantidad deseada de elementos catalíticos en los catalizadores terminados; las soluciones acéticas de acetatos, de cloruros o de nitratos de los elementos elegidos, son las más fáciles de utilizar. El añadido de otros metales, si se desea su presencia, puede efectuarse fácilmente por medio de nitratos, por ejemplo.

Otros procedimientos convenientes consisten en aglomerar mezclas de óxidos o hidróxidos de aluminio, por ejemplo, de alúmina activa, y de óxidos, de hidróxidos o de otros compuestos de los diversos metales, pudiendo algunos al menos de estos diversos compuestos metálicos hallarse bajo forma de geles, de sales o de soluciones; también es posible coprecipitar los diversos hidróxidos u otros compuestos o formar co-geles de hidróxidos o de compuestos a partir de soles, así como añadir soles que aporten ciertos metales a los compuestos de otros metales.



De forma general, la fabricación de estos catalizadores termina por un secado y una activación, y su utilización posterior entraña una fijación más o menos sólida de azufre, siendo poco conocida la naturaleza exacta del enlace de este elemento.

Los diversos catalizadores de la invención, pueden ser utilizados en lecho fijo o móvil, flúido o en suspensión gaseosa adaptando según el caso las dimensiones de los granos que los constituye.

Ejemplo 1

Se preparan tres catalizadores, A, B y C, por impregnación de gránulos esféricos de alúmina de diámetro entre 2 y 4 mm., de una superficie específica de $320 \text{ m}^2/\text{g}$ y de $0,50 \text{ cm}^3/\text{g}$ de volúmen poroso, mediante una solución acuosa que contenga la cantidad necesaria de cloruros de diversos elementos de la columna III A para que los catalizadores, después de secar a 110°C y calcinar a 500°C durante 4 horas, contengan una cantidad de compuestos de estos diversos elementos que, expresada en óxidos, sea igual a 3% de su peso.

Otros tres catalizadores, D, E, F, se preparan por impregnación de los mismos gránulos con soluciones de acetatos de diversos elementos de la columna III A y sufren el mismo tratamiento térmico que los catalizadores A, B y C antedichos; su proporción de compuestos expresada en óxidos es de 7 % de su peso.

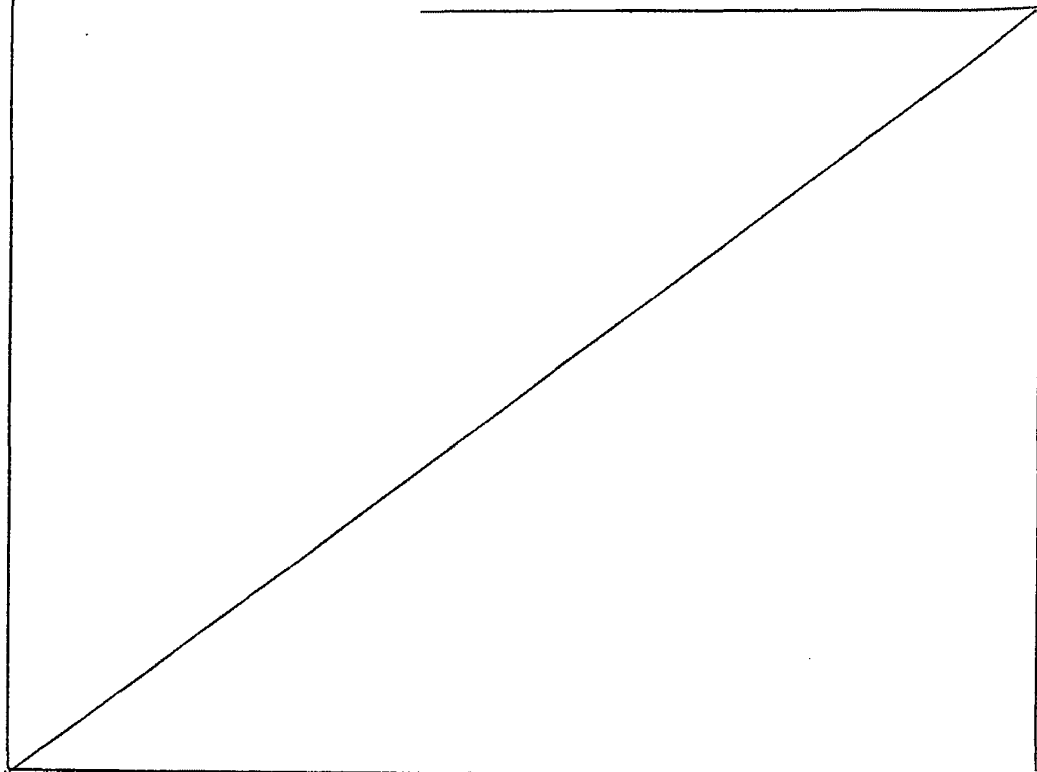
La alúmina activa no empregnada es por sí misma un catalizador eficaz y se prueba aquí a título comparativo (catalizador T).

Los catalizadores se separan en dos lotes. Los pri-



5 meros se guardan tales como son (estado nuevo.). Los segundos se sulfatan artificialmente por calentamiento a 450° C durante 4 horas en una mezcla que contenga 70% de aire y 30% de SO₂; se utilizan en este ejemplo para tratar una
10 mezcla gaseosa que contiene 3% H₂S, 1,5% SO₂, 23% H₂O, 72,5% N₂ en un reactor de 20 mm. de diámetro. El tiempo de contacto es de un segundo, y la temperatura de salida de 225 o 250°C. El análisis de gases se hace por cromatografía. El rendimiento indicado ρ SO₂ de la reacción de Claus es 100 veces la relación entre el índice medido de transformación de H₂S con respecto al índice de transformación máximo teórico deducido del cálculo termodinámico.

15 Los resultados del cuadro I siguiente, muestran la ventaja de los catalizadores a A a F sobre el catalizador T y ponen en evidencia una actividad catalítica un poco superior de las fórmulas a base de neodimo.





C U A D R O I

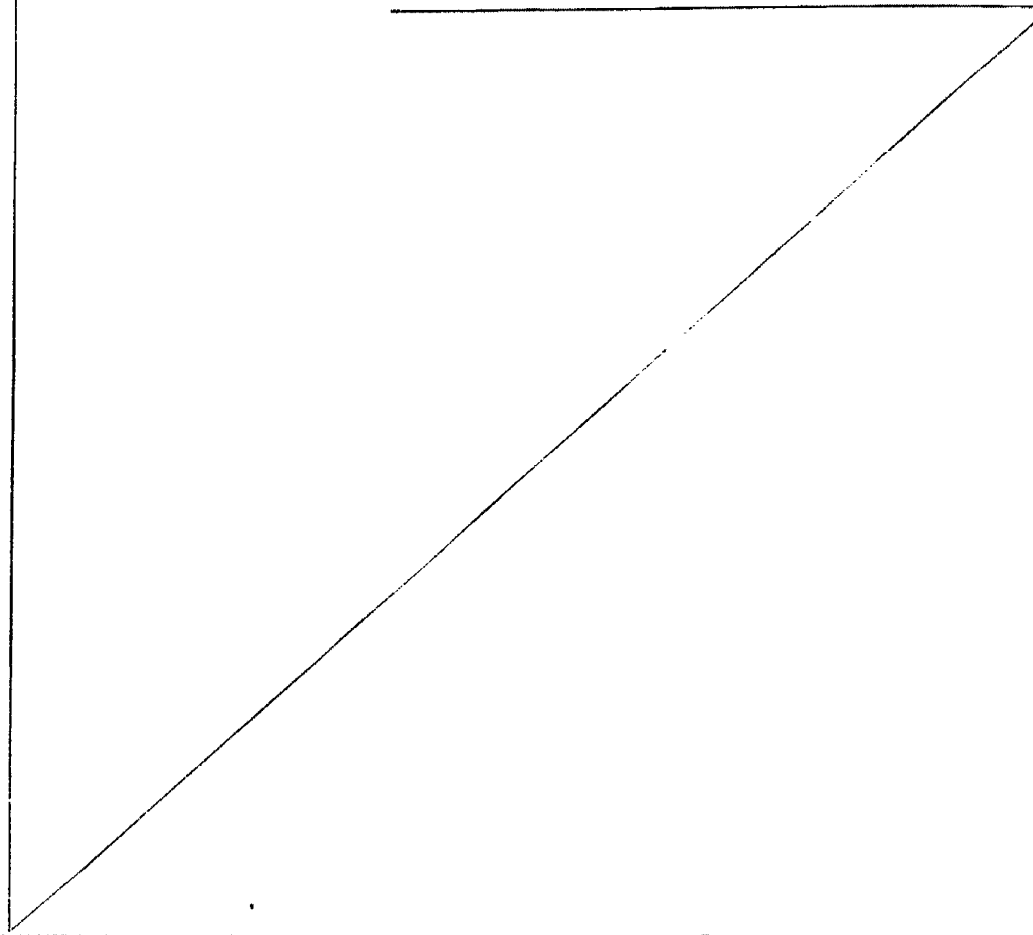
Catali- zadores artifi- cialmen- te sul- fatados	OXIDOS		Superficie especifica m ² /g	Rendimiento de la reacción de Claus ρ SO ₂ %	
	Naturaleza	% en peso			
				a 250°C	a 225°C
T	-	0	280	56	46
A	75% Nd ₂ O ₃ y 25% Pr ₆ O ₁₁	3	270	84	80
B	50% Y ₂ O ₃ , 30% Gd ₂ O ₃ , 20% Sm ₂ O ₃	3	270	70	70
C	100% CeO ₂	3	270	60	55
D	75% Nd ₂ O ₃ y 25% Pr ₆ O ₁₁	7	265	79	77
E	100% Nd ₂ O ₃	7	270	73	70
F	100% La ₂ O ₃	7	260	66	65



Ejemplo 2

5 Se preparan 2 catalizadores G y H impregnando los mismos gránulos de alúmina activa que los utilizados en el ejemplo 1, mediante soluciones de cloruros de neodimo y de praseodimo de concentraciones necesarias para obtener una cantidad de compuestos expresada en óxidos de 7 y 15% del peso de los catalizadores terminados. La proporción neodimo/praseodimo es la misma ya indicada en el cuadro I del ejemplo 1 para los catalizadores A y D.

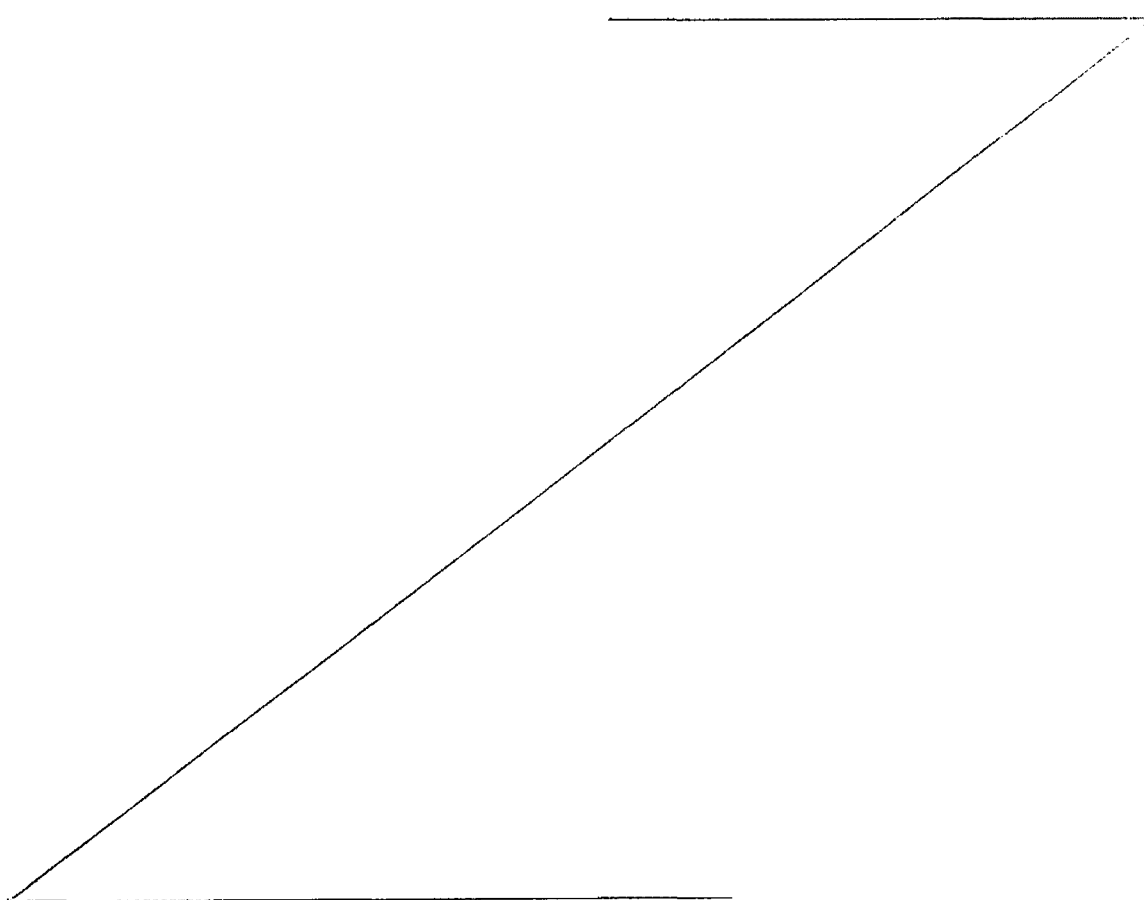
10 Estos catalizadores se sulfatan artificialmente, como se indica en el ejemplo 1, y se comparan a los catalizadores A y T en las condiciones de este ejemplo. Los resultados obtenidos aparecen en el cuadro II siguiente:





CUADRO II

Catalizadores artificialmente sulfatados	Óxidos % peso	Superficie específica m ² /g	Rendimiento de la reacción de Claus ρ SO ₂ en %	
			a 250°C	a 225°C
T	0	280	56	46
A	3	270	84	80
G	7	260	85	92
H	15	245	86	93





Estos resultados demuestran que la actividad catalítica de los catalizadores aumenta más lentamente cuando su contenido en compuestos expresada en óxidos pasa 10% de su peso.

5

Ejemplo 3

Los catalizadores T y D, antes preparados se comparan en el estado nuevo y en el estado sulfatado, en las condiciones siguientes, que son sensiblemente las del segundo convertidor de una sucesión de etapas catalíticas.

10

El reactor empleado es el mismo que el indicado en el ejemplo 2; las mezclas gaseosas a tratar contienen 3% H₂S, 1,5% SO₂, 28% H₂O y 67,5% N₂, y las temperaturas son de 225°C a la entrada de los gases y 268° a la salida. Los rendimientos se establecen como se ha explicado en el ejemplo 1 para tiempos de contacto de 2 y 4 segundos.

15

La superioridad del catalizador D sulfatado, se pone bien en evidencia en el cuadro III siguiente:

20

CUADRO III

Catalizadores	Rendimientos de la reacción Claus P SO ₂ en % para:	
	2 segundos	4 segundos
T nuevo	100	100
T sulfatado	57	78
D nuevo	100	100
D sulfatado	97	99

25

30



Ejemplo 4

5 Se refiere a los mismos catalizadores T y D sometidos a una prueba sensiblemente en las condiciones del tercer convertidor de una sucesión de etapas catalíticas. El reactor es el mismo que en los dos ejemplos anteriores, alimentado por un gas contentivo de 1% H₂S, 0,5% SO₂, 28% H₂O y 70,5% N₂; las temperaturas de entrada y salida del lecho catalítico, son respectivamente de 210 y 225°C.

10 En el cuadro IV siguiente, los rendimientos de la reacción de Claus se expresan como se indicó en el ejemplo 1 para tiempos de contacto entre 2 y 4 segundos.

C U A D R O I V

15

Catalizadores	Rendimientos de la reacción Claus ρ SO ₂ en %	
	para 2 segundos	para 4 segundos
20 T nuevo	98	99
T sulfatado	32	44
D nuevo	97	100
D sulfatado	77	98

25

30 Estos resultados revelan netamente que en las severas condiciones de un tercer convertidor, el catalizador D permite obtener en estado sulfatado, un rendimiento muy superior al del catalizador testigo constituido por alúmina ac-



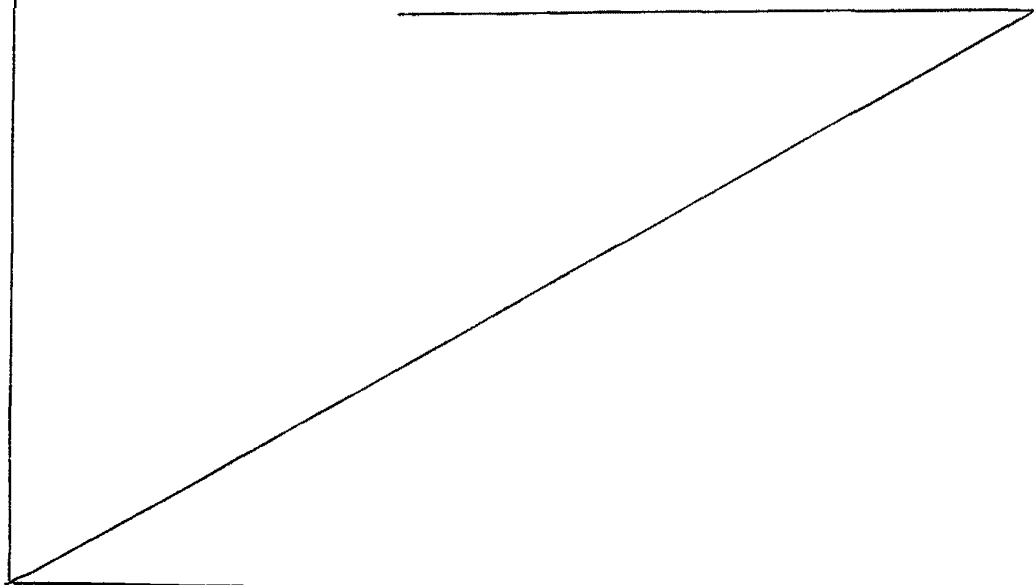
tiva.

Ejemplo 5

5 Se preparan catalizadores I, J y K impregnando gránulos de alúmina activa de diferentes superficies específicas en granos de 2 a 4 mm de diámetro, mediante una misma solución de acetatos de neodimo y de praseodimo cuya concentración sea tal que después de secar y calcinar los catalizadores contengan 7% de su peso de los óxidos correspondientes. La relación neodimo/praseodimo es la indicada en los ejemplos anteriores.

10 Los catalizadores así obtenidos se tratan como antes a 450°C, mediante una mezcla de aire y de SO₂, y se comparan al catalizador D en las condiciones de prueba del ejemplo 4.

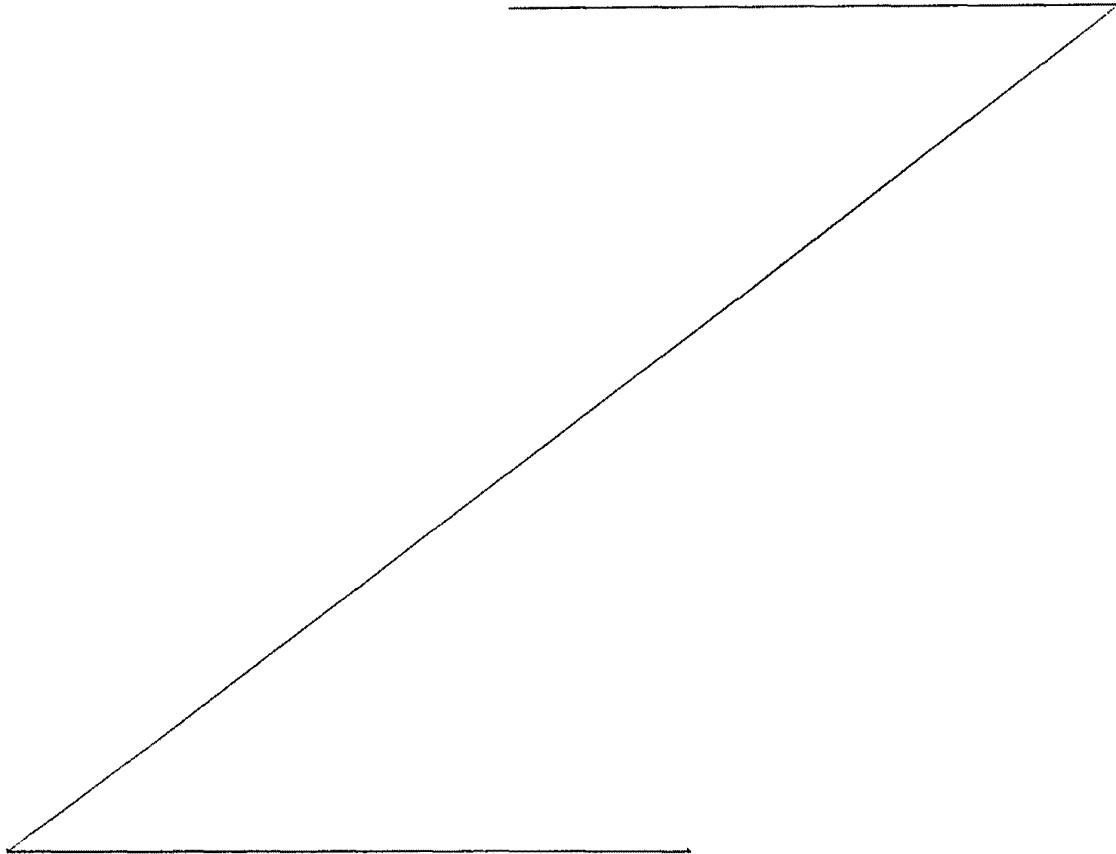
15 En el cuadro V siguiente, los rendimientos indicados para tiempos de contacto de 2 y 4 segundos, evidencian la necesidad de una superficie específica suficiente, iagual, al menos, a 80 m²/g para estos catalizadores.





C U A D R O V

Catalizadores sulfatados	Superficie específica de los catalizadores	Rendimiento de la reacción de Claus SO_2 en %, para :	
		2 segundos	4 segundos
I	48	25	40
J	97	40	75
K	160	61	90
D	265	77	98






5 Los ejemplos que anteceden, no limitan la invención a los tratamientos de gas con las composiciones citadas; obvio es decir que los catalizadores de la invención son utilizables para el tratamiento de mezclas gaseosas mucho más ricas en compuestos de azufre que pueden, además, por ejemplo, tener gas carbónico y amoníaco, los cuales no entran nuevamente en reacción.

10 N O T A

15 Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo 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 número 73.31383 de 30 de agosto de 1973, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre : PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE CATALIZADORES PARA EL TRATAMIENTO SEGUN LA REACCION DE CLAUS DE GASES INDUSTRIALES ; caracterizándose por lo siguiente:

25 1.- Procedimiento de fabricación de catalizadores para el tratamiento según la reacción de Claus de gases industriales que contienen, principalmente, como derivados gaseosos del azufre, hidrógeno sulfurado y anhídrido sulfuroso, caracterizado porque estos presentan una superficie específica de, por lo menos, 80 m²/g. y porque están cons

30





tituidos por alúmina activa y, principalmente, por compuestos de la columna III A de la clasificación periódica de los elementos, representando, contados en óxidos, del 1 al 20% en peso de estos catalizadores, y se impregnan los soportes de alúmina activa con soluciones de sales de los metales.

5

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos de la columna III A son los del itrio, los del lantano, y los de la serie de los lantánidos.

10

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque contiene, además, compuestos de, por lo menos, metales tomados del grupo constituido por el titanio, el plomo, el molibdeno, el cobalto, el níquel y el uranio.

15

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque se aglomeran mezclas de óxidos o de hidróxidos de aluminio, y de óxidos, de hidróxidos o de otros compuestos de los elementos de la columna III A y, eventualmente, de los demás metales.

20

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el hidrógeno de aluminio es un gel o un sol.

25

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque se opera por co-precipitación o co-gelación.

7.- Procedimiento de fabricación de catalizadores para el tratamiento según la reacción de Claus de gases industriales, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

30

10/2/74

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

27 AGO. 1974

Madrid,

RHONE - PROGIL.

A. GARCIA GONZALEZ Y COMPANIA
S.A. Firmados en Madrid a 27 de Agosto

