



(19) INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* **PT 94783 B**

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)

B01J035/10 A

B01J023/74 B

B01D053/52 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

<p>(22) <i>Data de depósito:</i> 1990.07.20</p> <p>(30) <i>Prioridade:</i> 1989.07.21 NL 8902690 1989.10.31 NL 8902690</p> <p>(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1991.03.20</p> <p>(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 01/97 1997.01.22</p>	<p>(73) <i>Titular(es):</i> VEG-GASINSTITUUT N.V. WILMERSDORF 50 7327 AC APELDOORN NL COMPRIMO B.V. JAMES WATTSTRAAT 79 1097 DL AMSTERDAM, HOLANDA NL</p> <p>(72) <i>Inventor(es):</i> PETER JOHN VAN DEN BRINK NL JOHN WILHELM GEUS NL</p> <p>(74) <i>Mandatário(s):</i> JORGE BARBOSA PEREIRA DA CRUZ RUA DE VÍTOR CORDON 10-A 3/AND. 1200 LISBOA PT</p>
---	--

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM CATALISADOR PARA A OXIDAÇÃO SELECTIVA DE COMPOSTOS DE ENXOFRE E MÉTODO PARA A OXIDAÇÃO SELECTIVA DE COMPOSTOS DE ENXOFRE EM ENXOFRE ELEMENTAL

(57) *Resumo:*

PREPARAÇÃO DE UM CATALISADOR PARA A OXIDAÇÃO
SELECTIVA; ENXOFRE ELEMENTAL

[Fig.]

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 94.783

REQUERENTE: VEG-GASINSTITUT N.V. e COMPRIMO B.V..holandesas. industriais. com sedes em Wilmersdorf 50. 7327 AC Apeldoorn e James Wattstraat 79. 1097 DL Amsterdam. Holanda


EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM CATALISADOR PARA A OXIDAÇÃO SELECTIVA DE COMPOSTOS DE ENXOFRE E METODO PARA A OXIDAÇÃO SELECTIVA DE COMPOSTOS DE ENXOFRE EM ENXOFRE ELEMENTAL"

INVENTORES: Peter John van den Brink e John Wilhelm Geus

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.

Holanda. 21 de Julho 1989 e 31 de Outubro 1989. Nos. 8901893 e 8902690

94.783



VEG-GASINSTITUUT N.V. e COMPRIMO B.V.

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM CATALISADOR PARA A OXIDAÇÃO
SELECTIVA DE COMPOSTOS DE ENXOFRE E MÉTODO PARA OXIDAÇÃO
SELECTIVA DE COMPOSTOS DE ENXOFRE EM ENXOFRE ELEMENTAL"

=====

MEMÓRIA DESCRITIVA

Resumo

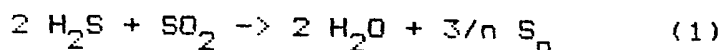
O presente invento diz respeito a um processo para a preparação de um catalisador para a oxidação selectiva de compostos que contêm enxofre em enxofre elemental. É essencialmente caracterizado por se incorporar pelo menos um material cataliticamente activo e, facultativamente, um veículo, em que o catalisador possui uma área de superfície de mais do que $20 \text{ m}^2/\text{g}$ e poros com um raio médio de pelo menos 25 Angstrom, ao mesmo tempo que sob condições de reacção não apresenta qualquer actividade significativa relativamente à reacção de Claus.

A invenção diz respeito à preparação de um catalisador para a oxidação selectiva de compostos de enxofre, em particular sulfureto de hidrogénio, e a um método para a oxidação selectiva de sulfureto de hidrogénio em enxofre elemental.

É bem conhecida a necessidade de purificar determinados gases a fim de eliminar os compostos de enxofre, em particular o sulfureto de hidrogénio, utilizando para tal um tratamento adicional através de métodos químicos, antes de tais gases serem fornecidos aos consumidores, ou descarregados para a atmosfera. Para executar esta operação, são conhecidos vários métodos para remover o sulfureto de hidrogénio do gás.

Um dos métodos mais conhecido para converter o sulfureto de hidrogénio em enxofre elemental não nocivo é designado método de Claus.

Contudo, no método de Claus, o H_2S não é totalmente convertido em enxofre elemental, principalmente devido ao facto de a reacção de Claus não ser completada:



Continua a existir um pequeno resíduo de H_2O e SO_2 . Actualmente, é comum não ser permitido descarregar H_2S contendo gás residual, pelo que o gás a entrar na combustão, com o sulfureto de hidrogénio e outros compostos de enxofre, assim como o enxofre elemental presente na fase gasosa, será oxidado em dióxido de enxofre. Com o aumento das exigências em relação às condições ambientais, tal já não será permitido, visto que a emissão de dióxido de enxofre envolvida é muito alta. Portanto, torna-se necessário proceder a um tratamento adicional do gás

residual da instalação Claus, designado gás de descarga, na designada instalação de gás de descarga.

Os métodos de gás de descarga são conhecidos dos especialistas desta técnica. O método mais conhecido e, até à data, o mais efectivo para o tratamento de gás de descarga, é o método SCOT (ver GB-A-1,461,070). Neste método, o gás de descarga, juntamente com o hidrogénio, passa por um catalisador de óxido de cobalto/óxido de molibdénio aplicado a Al_2O_3 como suporte, sendo o SO_2 presente reduzido cataliticamente para H_2S . Todo o H_2S é então separado de um modo convencional por absorção líquida. Uma desvantagem do método SCOT é a necessidade de uma instalação complicada. Outra desvantagem é o alto consumo de energia envolvido na outra remoção, ou seja, a do sulfureto de hidrogénio do absorvente.

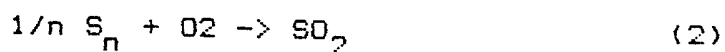
Outra possibilidade de converter o sulfureto de hidrogénio do gás de descarga em enxofre elemental é através do chamado método BSR Selectox, descrito na patente dos Estados Unidos da América nº 4,311,683. De acordo com este método o H_2S contendo gás, misturado com oxigénio, passa através de um catalisador contendo óxidos de vanádio e sulfuretos de vanádio num suporte de refractário oxidado, poroso e não alcalino.

Uma desvantagem importante de ambos os métodos, o SCOT e o Selectox, é de que, em ambos os casos, o gás de descarga, depois da hidrogenação dos componentes de enxofre presentes no H_2S , devem ser arrefecidos em primeiro lugar por grande parte da água a ser removida, porque a água interfere grandemente na absorção e na oxidação do H_2S . Os custos dos tratamentos do gás de descarga, quando executados de acordo com estes conhecidos métodos, são muito elevados devido aos grandes investimentos necessários.

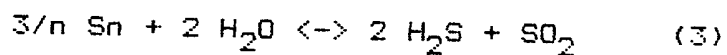
Outro método para a oxidação do H₂S em enxofre elemental é descrito na especificação contida na patente dos Estados Unidos da América nº 4,197,277. De acordo com esta especificação, o gás contendo sulfureto de hidrogénio passa, em conjunto com um gás oxidante, através de um catalisador que é constituído por óxidos de ferro e de vanádio como material activo e por óxido de alumínio como material de suporte. Adicionalmente, o material de suporte, que é impregnado com material activo, tem uma superfície específica maior do que 30 m²/g e um volume de poros de 0.4-0.8 cm³/g, enquanto que pelo menos 12.5 % do volume de poros total é constituído por poros com um diâmetro maior do que 300 Å. Foi verificado que, com este catalisador, o equilíbrio de Claus é conseguido pelo menos em parte, de tal modo que a formação de SO₂ não pode ser evitada. Como consequência, a eficácia deste método não é suficiente.

A eficácia, no que diz respeito à conversão de H₂S em enxofre elemental, pode ser geralmente contrariada, pela ocorrência das seguintes reacções secundárias:

1. a oxidação continuada do enxofre:



2. a reacção de Claus inversa (ou antes inversão):



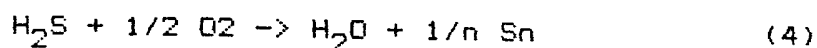
Neste caso, uma vez formado o enxofre, ele reage de modo inverso com o vapor de água também presente, para formar sulfureto de hidrogénio e dióxido de enxofre.

A ocorrência das reacções secundárias acima referidas é parcialmente determinada por condições práticas.

Geralmente, o gás de descarga, para além do enxofre elemental, é ainda constituído por uma quantidade considerável de vapor de água, quantidade essa que pode ser da ordem de 10-40 % do volume. O vapor de água contribui fortemente para a inversão da reacção Claus. A remoção substancial do vapor de água tem evidentes desvantagens técnicas, tal como a necessidade de uma operação adicional de arrefecimento/aquecimento, uma operação adicional de recuperação do enxofre ou uma operação de hidrogenação seguida de uma operação de arrefecimento provocada pela água de remoção. É portanto desejável um método em que a conversão em enxofre elemental não seja influenciada pelo teor de água do gás armazenado e a fornecer.

Outro aspecto importante é o que se passa na oxidação selectiva, em que algum excesso de oxigénio é geralmente usado não só para evitar que o H_2S "escorregue", mas também como parâmetro da técnica de controlo. Contudo, este importante excesso de oxigénio, pode contribuir para a oxidação continuada do enxofre elemental formado, afectando de modo adverso a eficácia do método.

A especificação contida na patente dos Estados Unidos da América nº 4,818,740 descreve um catalisador para a oxidação selectiva de H_2S em enxofre elemental, cuja utilização evita até determinado ponto as reacções secundárias acima referidas, enquanto a reacção principal



se dá com um grau suficiente de conversão e selectividade.

O catalisador de acordo com a especificação contida nessa patente, é constituído por um suporte em que a superfície exposta à fase gasosa não apresenta propriedades alcalinas sob as condições da reacção, sendo aplicado a essa superfície um material cataliticamente activo. Adicionalmente, a superfície específica do catalisador é menor do que $20 \text{ m}^2/\text{g}$ e menor do que 10 % do volume total de poros do catalisador, tendo os poros um raio da ordem de $5-500 \text{ \AA}$.

Embora no campo da remoção de compostos de enxofre de misturas de gases, o catalisador constitua o grande removedor, verificou-se que são desejáveis e possíveis mais aperfeiçoamentos.

Devido às limitações impostas na superfície específica e na distribuição do raio dos poros dos catalisadores precedentes, cujas limitações desempenham um papel essencial na realização dos resultados desejados, a necessidade de uma limitação levou também a impôr ou estabelecer a quantidade de material activo que pode ser aplicado no catalisador. Como resultado, a produção de enxofre que pode ser conseguida com o catalisador de acordo com a precedente especificação dos Estados Unidos da América, é de algum modo limitada. Devido ao facto de o catalisador descrito na especificação contida na patente ter uma temperatura de ignição relativamente alta, é necessário trabalhar a uma velocidade baixa e portanto a utilizar uma quantidade relativamente grande de catalisador, caso contrário acontecerá que a temperatura final do gás e o leito do catalisador serão tão altos que o enxofre poderá ser oxidado térmicamente.

O objectivo da presente invenção é fornecer um catalisador para a oxidação selectiva de compostos de enxofre em enxofre elemental, o qual apresenta uma maior superficie específica, mas no qual não aparecem as desvantagens de apresentar uma maior superficie específica, tal como descrito na especificação dos Estados Unidos da América.

A invenção diz respeito a um catalisador para a oxidação selectiva de enxofre que contenha compostos em enxofre elemental, constituido pelo menos por um material cataliticamente activo e, em opção, por um suporte, tendo o catalisador uma superficie específica superior a $20 \text{ m}^2/\text{g}$ e poros com raio médio de pelo menos 25 \AA enquanto que o catalisador quando sujeito às condições da reacção não apresenta qualquer actividade face à reacção de Claus.

Surpreendentemente, verificou-se agora que um tal catalisador tão específico, com uma superficie específica relativamente grande, tem uma boa actividade e uma boa selectividade. Na verdade, em face da descrição da especificação contida na patente dos E.U.A., era esperado que a actividade pudesse aumentar, mas que a selectividade em relação ao enxofre elemental fosse bastante inferior. Contudo, verificou-se que a selectividade é muito boa, desde que sejam conseguidas as exigências acima referidas no que diz respeito ao raio dos poros e à actividade de Claus reduzida ao mínimo.

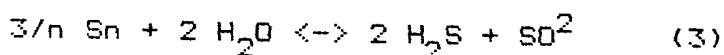
Esta última exigência é muito rigorosa, a qual só é cumprida por um número limitado de materiais se a superficie específica exceder $20 \text{ m}^2/\text{g}$. Geralmente, os materiais usados nos exemplos da especificação contida na patente dos E.U.A. nº 4,819,740 acima referida, não satisfazem esta exigência se a superficie específica exceder $20 \text{ m}^2/\text{g}$. O óxido de alumínio que é

o principal utilizado nesses exemplos, é constituído por uma certa quantidade de óxido de alumínio- γ , o qual é fortemente activo segundo Claus no caso de uma tal superfície específica.

Portanto, a presente invenção fornece um invento de grande necessidade, porque agora é possível utilizar um catalisador que tem as vantagens do catalisador descrito na especificação contida na patente dos E.U.A. nº 4,818,740, e simultaneamente pode ser usada uma grande superfície específica. É particularmente surpreendente que a utilização das características da invenção, viz. uma actividade de Claus nula ou mínima, em combinação com poros de raio médio de pelo menos 25 Å obtém-se um catalisador que tem uma boa actividade e uma boa selectividade.

Uma das vantagens do catalisador de acordo com a invenção é de que contribui para um melhoramento considerável da actividade por unidade de volume de catalisador. Isto tem grandes vantagens, especialmente quando se quer aumentar a capacidade de processamento de um reactor existente.

Convém notar que na presente invenção, a ausência da actividade de Claus é definida como a ausência da influência de água na selectividade da reacção de oxidação do H_2S em enxofre, na presença da quantidade estequiométrica mínima de O_2 a 250 °C. Mais especificamente, isto quer dizer que, em presença de água com uma taxa de 30 % por volume, a selectividade da reacção em enxofre elemental não deve ser mais do que 15 % inferior do que a selectividade no caso de ausência de água. Esta definição da actividade de Claus é baseada na reacção de Claus inversa:





Se um material é activo segundo Claus, a presença de água origina a reacção na direcção do H₂S e SO₂, sendo uma parte do enxofre convertido novamente em H₂S e SO₂. O H₂S é então oxidado, em presença do O₂, em enxofre e vapor de água, após o que o catalisador Claus activo converte de novo o enxofre em SO₂. Devido à ocorrência destas reacções, um catalisador com zonas activas segundo Claus contribuirá para uma forte diminuição da selectividade, quando em presença de água.

No âmbito da invenção, "superfície específica" quer dizer a superfície BET definida por S. Brunauer e al., na J.A.C.S. 60, 309 (1938). Em 77 K foi usada uma absorção de nitrogénio, de acordo com a chamada medida de três pontos. No cálculo, a superfície específica de uma molécula de nitrogénio foi estabelecida em 16.2 Å

O raio médio dos poros é determinado partindo de um modelo de poros cilíndrico e utilizando a seguinte fórmula:

$$\text{Raio Médio dos Poros (A)} = \frac{20,000 * \text{volume dos poros (cm}^3/\text{g)}}{\text{superfície específica BET (m}^2/\text{g)}}$$

O volume de poros usado nesta fórmula é determinado gravimetricamente pela impregnação de água "in vacuo". O volume específico dos poros pode também ser determinado através de um processo de porosimetria usando mercúrio até uma pressão de 2000 bar. Os valores obtidos pelos dois métodos demonstram uma boa correspondência.

A superfície específica do catalisador de acordo com a invenção pode, em contraste com as instruções da especificação contida na patente dos E.U.A. nº 4,818,740, ser consideravelmente

maior do que o limite superior de acordo com esta patente dos E.U.A.. Mais concretamente, a superfície específica terá pelo menos 25 m²/g desde que possa ser obtida uma boa actividade com tais valores.

De preferência, a superfície específica do catalisador não deverá ser maior do que 300 m²/g do catalisador. Geralmente, não se conseguem nenhuma vantagem específica adicionais com valores superiores.

A exigência respeitante ao raio médio dos poros é relevante face à natureza da reacção. Se existirem muitos poros pequenos haverá o risco da oxidação continuada do enxofre em SO₂, como resultado do enxofre permanecer demasiado tempo nos poros, o que não é desejável. Contudo, o raio óptimo dos poros depende do tamanho das partículas do catalisador. De acordo com a invenção, são exigidos poros com raios de pelo menos 25 Å. Poros com tais raios podem ser utilizados, particularmente em situações em que o tamanho das partículas do catalisador é razoavelmente pequeno. Exemplos de tais situações são a utilização de um catalisador em pó num leito fluidizado de catalisador, em que o tamanho das partículas é da ordem de 10 m-1mm, ou a utilização de um catalisador que tenha sido aplicado como uma fina camada a um material de suporte, por exemplo de um metal sinterizado ou em forma de favo de mel. Geralmente, em tais situações são utilizados poros com raios máximos de 150 Å. Nesses casos, há vantagem em manter os poros com comprimento pequeno, por exemplo inferior a um valor máximo de 100 µm.

De acordo com outro conjunto da invenção, o catalisador consiste em partículas, pastilhas, extrusões ou peletes com um diâmetro da ordem de 1/32-1/2 polegadas. Tais catalisadores são utilizados de preferência em reactores de leito fixo, nos quais o

tamanho das partículas é um factor importante que influencia a queda de pressão ao longo do reactor. Com este conjunto de catalisador de acordo com a invenção, obtêm-se óptimos resultados utilizando poros com raios de pelo menos 150 Å.

Geralmente e de preferência, o raio médio dos poros é de pelo menos 50 Å por causa da selectividade desejada, mais concretamente pelo menos 200 Å e, quando são usadas partículas catalisadoras relativamente grandes, pelo menos 325 Å, sendo o limite superior 2000 Å. Geralmente, acima deste limite não se consegue qualquer vantagem adicional, ao passo que podem surgir problemas na preparação do suporte. Mais concretamente, é preferível que o raio médio dos poros não seja superior a 500 Å.

Geralmente, o catalisador de acordo com a invenção é constituído por 0.1-100 % por peso de um material que é cataliticamente activo para a oxidação selectiva de H₂S em enxofre elemental, valor aquele calculado com base na massa total do catalisador.

Deve ser acentuado de que estamos aqui a fazer referência ao material activo que é acessível aos gases da reacção. De facto, pela sinterização ou por um processo diferente de preparação de uma parte do material activo, em particular óxido de metal, pode-se também encapsular, por exemplo sinterizando poros pequenos no suporte. Contudo, a diferença entre óxido de metal encapsulado e óxido de metal presente no suporte pode ser facilmente determinado por RPT, redução programada de temperatura. Os detalhes desta técnica de medida são descritos em N.W. Hurst, S.J. Gentry, A. Jones e B.D. McNicol, Catal. Rev. Sci. Eng. 24 (2), 233-309 (1982). A quantidade de óxido de metal presente e acessível aos gases pode então ser determinada.

Como material verdadeiramente activo sob o ponto de vista catalítico usa-se um composto de metal, ou uma mistura de compostos de metal, opcionalmente em combinação com um ou mais compostos de não metais.

Como material cataliticamente activo é usado de preferência um composto de ferro ou um composto de ferro e crómio. Com efeito, é escolhida uma razão molar de Cr:Fe, a qual é inferior a 0.5, devendo ser de preferência da ordem de 0.02-0.3.

O catalisador de acordo com a invenção pode conter um ou mais materiais promotores. Os materiais a seleccionar de modo a estarem de acordo com a invenção são compostos de fósforo. Estes podem ser aplicados ao catalisador "inter alia" pela impregnação num composto solúvel de fósforo.

Geralmente o catalisador é constituído por um material de suporte, ao qual é aplicado um material cataliticamente activo. Contudo, é também possível produzir um catalisador que não apresente nenhum material de suporte separado, mas cuja massa total consista basicamente num material cataliticamente activo. No entanto, é preferível utilizar um material de suporte ao qual tenha sido aplicado uma material cataliticamente activo.

Preferencialmente, o componente activo que está presente no suporte deverá ser da ordem de 0.1-40 % por peso, sendo de preferência 0.1-10 % por peso calculado em relação ao peso total do catalisador.

Como suporte é geralmente usado um material cerâmico, o qual, sob o efeito das condições da reacção, apresenta uma actividade segundo Claus ou foi desactivado no que diz respeito a esta actividade. No entanto, também é possível utilizar como

suporte outros materiais que não apresentem nenhuma actividade segundo Claus, que satisfaçam a exigência respeitante ao raio de poros médio e sejam termoestáveis. Como exemplos existem os materiais termoestáveis não cerâmicos, tal como estruturas de rede metálica e superfícies de materiais sinterizados (de modo incompleto). A estrutura em favo de mel que tenha uma condutividade térmica alta é muito apropriada. Os materiais adequados para tais suportes são as várias ligas de metal, as quais são estáveis quando sujeitas às condições da reacção. Constituem exemplos os metais como o Fe, o Cr ou o Ni ou ligas constituídas por um ou mais destes metais.

é vantajosa a utilização de metais sinterizados, ou estruturas em favo de mel, como material de construção de um reactor, ou como material de suporte, visto que permite controlar eficientemente o calor do reactor. A questão é que tais materiais permitem a transferência fácil do calor, o que torna possível fornecer e/ou dispersar uma grande quantidade de calor. De preferência, o catalisador é aplicado ao metal sob a forma de uma camada fina. Pode-se aplicar apenas o material cataliticamente activo ou o material cataliticamente activo em conjunto com um material de suporte. Neste último caso, será aplicada de preferência uma fina camada de catalisador. Então, o catalisador terá de preferência poros com raio relativamente pequeno, a fim de que seja obtida uma superfície específica suficientemente activa. A superfície específica do catalisador deve de preferência ser superior a 100 m²/g. Num tal caso deve ser usado de preferência um catalisador com poros relativamente pequenos, sendo o comprimento dos poros, por exemplo inferior a 100 m.

Tal como acima explicado, o óxido de alumínio é geralmente menos apropriado para ser usado como suporte. Contudo, verifica-se que o dióxido de silicone, cujos raios dos poros e a

superfície específica satisfazem as exigências estabelecidas, consegue bons resultados quando é usado como suporte, pelo que o seu uso é preferido.

Em princípio, os catalisadores de acordo com a invenção podem ser preparados através dos métodos conhecidos de preparação de catalisadores (suportados).

Os catalisadores não suportados são de preferência preparados pela (co)precipitação de um componente ou componentes activos. Quando é utilizado mais do que um componente activo, opcionalmente estes componentes podem ser precipitados consecutivamente. Na preparação, as condições devem ser escolhidas de tal modo que se obtenha um material com a estrutura e propriedades desejadas ou possa ser convertido num tal material.

Dado que um catalisador é usado de preferência com um material de suporte, é preferível começar com um suporte que já de si tenha poros com raio médio apropriado e que apresente a mínima ou nenhuma actividade de Claus.

Opcionalmente, o suporte do catalisador pode ser previamente sujeito a um tratamento de sinterização, a fim de que tenha a forma adequada.

Se tal for desejado, pode-se proceder a um tratamento de sinterização de um catalisador já pronto, sendo então sinterizados microporos.

Na preparação de catalisadores com suporte, a aplicação homogénea do material cataliticamente activo ao material de suporte necessita de uma atenção particular e, além do mais, deve

assegurar que a homogeneidade seja mantida durante e depois do processo de secagem e calcinação.

Para que estas exigências sejam conseguidas, torna-se mais eficiente preparar aqueles catalisadores pela impregnação a "seco" do material de suporte com uma solução de um precursor do componente ou componentes activos. Este método é conhecido como método de humidade incipiente. São obtidos bons resultados com uma solução de um complexo EDTA. Pode ser adicionada à solução uma quantidade de um composto que aumente a viscosidade, tal como celulose hidroxetil. Impregnando o material de suporte com esta solução, através do método de humidade incipiente, obtém-se um catalisador ao qual é aplicado o material activo de modo muito homogéneo.

A invenção diz também respeito a um método para a oxidação selectiva de enxofre contendo compostos, em particular sulfureto de hidrogénio, em enxofre elemental, usando para tal o catalisador de acordo com a invenção.

De acordo com este método, o sulfureto de hidrogénio é oxidado directamente em enxofre elemental, fazendo passar através do catalisador, a uma temperatura elevada, um gás contendo sulfureto de hidrogénio com um gás contendo oxigénio.

Deve-se notar que a obtenção de resultados óptimos é determinada não só pela estrutura do catalisador mas também pelos parâmetros do método. A temperatura seleccionada e o tempo de contacto são de particular relevância para a oxidação. A utilização do presente catalisador para este fim, admite um excesso de oxigénio e/ou a presença de água no gás a ser tratado.

O método de oxidação é conseguido adicionando, ao gás que contém sulfureto de hidrogénio, uma tal quantidade de oxigénio ou um gás contendo oxigénio, usando para tal um regulador da taxa conhecido "per se", de modo a que a taxa molar entre o oxigénio e o sulfureto de hidrogénio esteja compreendida entre 0.5 e 5.0, mas de preferência entre 0.5 e 1.5.

O método de acordo com a invenção pode ser utilizado para a oxidação selectiva de todos os gases constituídos por compostos contendo enxofre, em particular sulfureto de hidrogénio. Exemplos de métodos em que a oxidação de acordo com a invenção pode ser usada adequadamente, são os métodos descritos na patente Europeia de aplicação 91551, na patente Europeia de aplicação 78690 e na patente especificação dos E.U.A. 4,311,683.

O método de acordo com a invenção, é adequado para a oxidação de gás que não contenha mais do que 1.5 % de H_2S , porque assim pode ser utilizado um reactor que opere normalmente e de modo adiabático.

Na oxidação, a temperatura de entrada do leito do catalisador é seleccionada acima dos 150 °C e de preferência acima dos 170°C. Esta temperatura é parcialmente ditada pela exigência de que a temperatura do leito do catalisador deve estar acima da temperatura de ponto de orvalho do enxofre formado.

Se forem utilizadas partículas catalisadoras de leito fixo, as partículas devem ter um diâmetro preferencial da ordem de 1/32-1/2 polegadas e poros com raios de pelo menos 150 Å. Para utilização num leito fixo podem também ser utilizadas partículas catalisadoras, sob a forma de anéis, peletes, estruturas do tipo macarrão, grãos ocos e outros tipos idênticos. A vantagem é que



com estes se pode obter uma queda de pressão mais pequena, com a mesma altura de leito.

Por outro lado, se fôr utilizado um reactor fluidizado, são usadas de preferência partículas catalisadoras, as quais têm um diâmetro da ordem de 10 a 1 mm e poros com raios da ordem de 25-150 Å.

Uma das vantagens da utilização do invento reside no facto de ser obtida uma actividade aumentada, enquanto se mantém a selectividade, o que conduz a uma melhor produção de enxofre. A invenção permite também que a temperatura inicial do gás possa ser mais baixa porque o catalisador tem uma temperatura inicial mais baixa. Devido à natureza exotérmica da reacção de oxidação e ao facto de que a uma temperatura muito alta pode ocorrer uma oxidação térmica não selectiva dos compostos de enxofre, o abaixamento da temperatura de início é de grande importância para aumentar a produção de enxofre.

Através de medições conhecidas, a temperatura máxima no leito do catalisador é geralmente mantida abaixo dos 330 °C e, de preferência, abaixo dos 300 °C.

Se o teor de H_2S é maior do que 1.5 % por volume, pode ser necessário fasear a operação, a fim de evitar que a temperatura no reactor de oxidação se eleve demasiado devido ao calor libertado na reacção. Tais fases incluem por exemplo a utilização de um reactor arrefecido, por exemplo um reactor tubular, em que o catalisador está metido num tubo que é envolvido por um sistema de arrefecimento. Um tal reactor é conhecido da patente especificação Europeia 91551. Pode-se também utilizar um reactor que contenha um elemento de arrefecimento. Adicionalmente, depois de arrefecido, o gás tratado pode voltar de novo ao interior do

reactor, sendo então conseguida uma diluição adicional do gás a ser oxidado ou, em alternativa, o gás a ser oxidado pode ser distribuído por uma série de reactores de oxidação, enquanto o ar de oxidação é simultaneamente distribuído sobre os vários reactores.

De acordo com um conjunto particular do método de acordo com a invenção, o catalisador é empregue como um meio fluido num reactor de leito fluidizado. Consegue-se então uma transferência de calor óptima.

De acordo com outro conjunto particular, o catalisador é utilizado na forma fixa, por exemplo do tipo favo de mel, estrutura com alta condutividade térmica, o que também evita adequadamente um aumento indesejável da temperatura do catalisador.

O método de acordo com a invenção, pode ser utilizado com particular vantagem para a oxidação selectiva de sulfureto de hidrogénio que contenha gases residuais emitidos por uma instalação Claus. A parte a muito grande selectividade do catalisador de acordo com a invenção, obtém-se uma vantagem adicional muito importante que consiste em não mais haver necessidade de remover a água anterior à oxidação. Se o método de acordo com a invenção fôr usado para oxidar os gases residuais referidos, estes gases devem passar em primeiro lugar através de um reactor de hidrogenação, no qual está presente um catalisador contendo por exemplo cobalto-molibdénio e no qual todos os compostos contendo enxofre são hidrogenados em sulfureto de hidrogénio.

Segundo uma variante do processo de acordo com a invenção, a fase de oxidação selectiva na qual o catalisador de acordo com a invenção é utilizado, combina-se com uma fase

subsequente de hidrogenação seguida pela absorção de sulfureto de hidrogénio, tal como descrito na patente de aplicação Europeia 71983. 98% dos compostos de enxofre presentes são então removidos na parte que precede a hidrogenação, de tal modo que a fase de hidrogenação e a massa de absorção não são indevidamente carregadas. Neste caso, podem ser conseguidas percentagens de recuperação do enxofre até 100 %. De acordo com uma variante deste método, é possível, depois da fase de hidrogenação, empregar de novo uma oxidação selectiva de acordo com a invenção, em vez da massa de absorção, atingindo-se então uma percentagem de recuperação total do enxofre entre 99.5 e 99.8 %.

Adicionalmente, o método de acordo com a invenção é particularmente adequado para a dessulfurização de por exemplo gases de fuel, gases de refinaria, biogás, gás de coke, efluentes gasosos de instalações químicas tal como fábricas de produtos viscosos, ou gases que são queimados em locais de extracção de gás ou petróleo.

No método de acordo com a invenção, se o gás que contém vapor de enxofre, resultante da fase de oxidação selectiva depois ou não da condensação e separação de grande parte do enxofre, passa através de um leito no qual o enxofre é removido por absorção capilar, a percentagem de recuperação do enxofre aumenta até 100 %.

A invenção é ilustrada neste texto e pelos exemplos seguintes. Os valores especificados nos referidos exemplos para a superfície específica BET e para o raio médio dos poros, foram determinados da maneira atrás definida.

Exemplo 1a

100 g de sílica (Degussa DX-50, B.E.T. 42 m²/g) foram misturados com 147 g de água e 1.5 g de HEC (Celulose de Hidróxido de Etileno) e extrudidos. As extrusões foram secas a 100 °C. A fim de as extrusões obterem resistência mecânica suficiente foram calcinadas a 700 °C. O suporte formado obtido deste modo, tem uma superfície específica BET de 45 m²/g, um volume de poros de 0.8 cm³/g e um raio médio dos poros de 350 Å.

Exemplo 1b

0.44 g de EDTA (ácido tetraacético de etileno diamina) foram dissolvidos em 10 % de NH₃ para formar uma solução com um pH de 7. De seguida foram adicionados a esta solução 0.52 g de Cr(NO₃)₃ · 9H₂O e 2.05 g de NH₃FeEDTA.1.5H₂O. A pasta assim obtida foi ajustada para um pH de 6 através de 25 % de NH₃ e misturada com água desmineralizada até um total de 8 ml. O resultado foi uma solução vermelha.

10 g de extrusões obtidas de acordo com o Exemplo 1a foram impregnadas com a solução de 8 ml. Foram então secos durante 5 horas à temperatura ambiente e durante 5 horas a 120 °C. Aquecendo a amostra seca a 500 °C ao ar durante 5 horas, foi gerada uma fase de óxido de ferro-óxido de cromo. O catalisador obtido deste modo tinha uma superfície específica BET de 45.9 m²/g, um volume de poros de 0.75 cm³/g e um raio médio dos poros de 325 Å. O teor de óxido de ferro foi de 4 % por peso e o teor de óxido de cromo foi de 1 % por peso, calculados com base no peso do catalisador.

Exemplo 2

2.58 g de $\text{NH}_3\text{FeEDTA} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 3 ml de água desmineralizada. A solução foi ajustada para um pH de 6 através de uma solução de amônia (25 %). Nesta solução foram dissolvidos 0.10 g de fosfato de hidrogénio diamónia. A solução foi adicionada água desmineralizada para perfazer um total de 8 ml. O resultado foi uma solução vermelha.

10 g da extrusão obtida de acordo com o Exemplo 1a foram impregnados com a solução de 8 ml. Ambos foram secos durante 5 horas à temperatura ambiente e durante outras 5 horas a 120 °C. Aquecendo a amostra seca a 500 °C ao ar durante 5 horas, foi gerada uma fase de óxido de ferro-óxido de fósforo. O catalisador obtido deste modo tinha uma superfície específica BET de 40.12 m²/g, um volume de poros de 0.72 cm³/g e um raio médio dos poros de 350 Å. O catalisador continha 5 % por peso de óxido de ferro e a taxa molar fósforo:ferro foi de 1:9.

Exemplos 3 e 4

Dos catalisadores preparados de acordo com os Exemplos 1 e 2 foram formadas fracções peneiradas com um tamanho de partículas entre 0.4 e 0.6 mm. Um reactor de tubo de quartzo com um diâmetro de 8 mm foi cheio com 1 ml deste catalisador. Caindo da parte superior passou sobre o catalisador uma mistura de gás com a seguinte composição molecular: 4 % O₂, 1 % H₂S, 30 % H₂O em He. A velocidade de passagem (Nml de gás por ml de catalisador por hora) de gás foi 12,000 h⁻¹. A temperatura foi aumentada gradualmente, com degraus de 20 °C, desde 200 °C até 300 °C e então diminuída de novo até 200 °C. O vapor de enxofre gerado foi condensado a jusante do reactor a 130 °C. O vapor de água foi removido com uma membrana permeável à água (Permapure). A

composição do gás de entrada e de saída foi determinado com um cromatógrafo de gás.

Os resultados das experiências estão resumidos nas Tabelas 1-3. As tabelas apresentam também uma comparação com um catalisador de acordo com o Exemplo 1 da patente especificação dos E.U.A. 4,818,740 (Exemplo A, Tabela 1).

TABELA 1

Exemplo	Temp.(leito) °C	A*	S**	Y***
A	200	17	97	16
	220	35	96	34
	240	54	95	51
	260	70	95	67
	280	93	93	86
	300	99	79	78

*:A = actividade (%)
**S = S selectividade (%)
***Y = S rendimento (%)

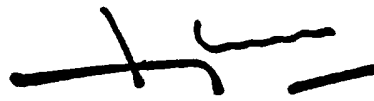


TABELA 2

Exemplo	Temp. (leito) °C	A*	S**	Y***
3	200	35	96	34
	220	73	96	70
	240	93	94	87
	260	99	93	92
	280	100	80	80
	300	100	64	64

TABELA 3

Exemplo	Temp. (leito) °C	A*	S**	O***
4	200	36	98	35
	220	60	97	58
	240	95	96	82
	260	99	95	94
	280	100	82	82
	300	100	62	62

Exemplos 5 e 6

Obteve-se γ -Al₂O₃ de baixa superfície aquecendo estruturas de γ -Al₂O₃ a 1200 °C. A superfície específica obtida foi de 10 m²/g, o volume de poros foi de 0.6 cm³/g e o raio médio de poros foi de 1200 Å. SiO₂ de baixa superfície foi preparado de acordo com o Exemplo 1.

Destes materiais de suporte foi peneirada uma fracção com um tamanho de partículas entre 0.4 e 0.6 mm. Um minireactor de tubo de quartzo com um diâmetro de 8 mm foi cheio com 1 ml do material de suporte. A partir do topo passou sobre este material uma mistura de gás com a seguinte composição: 0.5 % de SO₂, 1 % de H₂S em He. A velocidade do gás foi de 12,000 h⁻¹ e a temperatura foi aumentada gradualmente, com degraus de 20 °C, desde 200 °C até 300 °C e diminuída de novo. O vapor de enxofre gerado foi condensado a jusante do reactor a 130 °C. A composição do gás de entrada e de saída foi determinada com um cromatógrafo de gás.

Na tabela 4 o grau de conversão (actividade) de H₂S está expresso como função da temperatura.

TABELA 4

Temperatura (°C)	Actividade de Claus de	
	SiO ₂ (%)	-Al ₂ O ₃ (%)
200	10	86
220	12	83
240	16	81
260	23	80
280	27	79
300	32	78

Exemplo 7

2.58 g de NH₃FeEDTA . 1.5H₂O foram dissolvidos em 3 ml de água desmineralizada. A solução foi ajustada para um pH de 6 através de uma solução de amônia (25 %). Nesta solução foram dissolvidos 0.10 g de fosfato de hidrogénio diamónia. Foi adicionada água desmineralizada à solução para perfazer um total de 9.0 ml.

10 g de extrusões de dióxido de silicone com uma superfície específica de 126 m²/g foram impregnadas com a solução de 9.0 ml. Foram secas à temperatura ambiente durante 5 horas e de seguida a 120 °C durante outras 5 horas. Através do aquecimento da amostra seca ao ar a 500 °C durante 5 horas gerou-se uma fase de óxido de ferro-óxido de fósforo. O catalisador assim formado tinha uma superfície específica BET de 128,4 m²/g, um volume de poros de 0.87 cm³/g e um raio de poros média de 140 Å.

O catalisador continha 5 % de óxido de ferro por peso e a razão molar fósforo:ferro foi de 1:9.

Exemplo 8

2.58 g de $\text{NH}_3\text{FeEDTA} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 3 ml de água desmineralizada. A solução foi ajustada para um pH de 6 através de uma solução de amónia (25 %). Nesta solução foram dissolvidos 0.10 g de fosfato de hidrogénio diamónia. Foi adicionada água desmineralizada à solução para perfazer um total de 7.4 ml.

10 g de DX200 (DEGUSSA) com uma superfície específica de 180 m^2/g foram impregnadas com a solução de 7.4 ml. O material foi seco à temperatura ambiente durante 5 horas e de seguida a 120 $^{\circ}\text{C}$ durante outras 5 horas. Através do aquecimento da amostra seca ao ar a 500 $^{\circ}\text{C}$ durante 5 horas gerou-se uma fase de óxido de ferro-óxido de fósforo. A catalisador assim formado tinha uma superfície específica BET de 182 m^2/g , um volume de poros de 0.71 cm^3/g e um raio de poros médio de 80 Å. O catalisador continha 5 % de óxido de ferro por peso e a razão molar fósforo:ferro foi de 1:9.

O catalisador de acordo com os Exemplos 7 e 8 foram peneirados e da fracção de 0.4-0.6 mm foi introduzido 1 ml num tubo de quartzo com um diâmetro de 8 mm.

A partir do topo passou sobre este catalisador uma mistura de gás com a seguinte composição: 0.5 % de SO_2 , 1 % de H_2S em He. A velocidade do gás foi de 12,000 h^{-1} e a temperatura foi aumentada gradualmente, com degraus de 20 $^{\circ}\text{C}$, desde 200 $^{\circ}\text{C}$ até 300 $^{\circ}\text{C}$ e diminuída de novo. O vapor de enxofre gerado foi

condensado a jusante do reactor a 130 °C. A composição do gás de entrada e de saída foi determinada com um cromatógrafo de gás.

Nas Tabelas 5 e 6 está expresso o grau de conversão (actividade) de H₂S como função da temperatura.

TABELA 5

Exemplo	Temp. (leito) °C	A*	S**	Y***
7	200	60	96	58
	220	82	95	78
	240	98	93	91
	260	100	90	90
	280	100	76	76
	300	100	50	50

TABELA 6

Exemplo	Temp.(leito) °C	A*	S**	Y***
8	200	80	94	75
	220	96	93	89
	240	100	90	90
	260	100	76	76
	280	100	55	55
	300	100	10	10

Exemplo 9

2.58 g de $NH_3FeEDTA \cdot 1.5H_2O$ foram dissolvidos em 3 ml de água desmineralizada. A solução foi ajustada para um pH de 6 através de uma solução de amônia (25 %). Nesta solução foram adicionados e dissolvidos 0.071 g de dihidrato trisódio citrato.

Foi adicionada água desmineralizada à solução para perfazer um total de 8 ml.

10 g de extrusões obtidas de acordo com o Exemplo 1a foram impregnadas com a solução de 8 ml. Foram secas à temperatura ambiente durante 5 horas e de seguida a 120 °C durante outras 5 horas. Através do aquecimento da amostra seca ao ar a 500 °C durante 5 horas gerou-se uma fase de óxido de ferro-óxido de sódio. O catalisador resultante tinha uma superfície específica BET de 40,12 m²/g, um volume de poros de 0.72 cm³/g e um raio de

poros médio de 350 Å. O catalisador continha 5 % de óxido de ferro por peso e a razão molar sódio:ferro foi de 1:9.

Do mesmo modo que no exemplo 3, foram determinadas as conversões de actividade e de selectividade. Isto mostra o efeito inesperado da adição de alkalimetal ao catalisador de acordo com a invenção.

TABELA 7

Exemplo	Temp. (leito) °C	A*	S**	Y***
A	200	44	99	44
	220	58	97	57
	240	80	96	77
	260	100	94	94
	280	100	89	89
	300	100	76	76

*:A = actividade (%)

** :S = S selectividade (%)

***:Y = S rendimento (%)

REIVINDICAÇÕES

1ª. - Processo para a preparação de um catalisador para a oxidação selectiva de compostos que contêm enxofre, caracterizado por se incorporar um material cataliticamente activo e, facultativamente, um veículo, em que o catalisador possui uma área de superfície de mais do que $20 \text{ m}^2/\text{g}$ e poros com um raio médio de pelo menos 25 Angstrom e ao mesmo tempo que sob condições de reacção não apresenta qualquer actividade significativa relativamente à reacção de Claus.

2ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se impregnar um material veículo sob condições secas com uma solução que contém catiões dos materiais cataliticamente activos.

3ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o raio médio dos poros ser maior do que 50 Angstrom.

4ª. - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por o raio médio dos poros ser maior do que 200 Angstrom, e de preferência maior do que 325 Angstrom.

5ª. - Processo de acordo com as reivindicações 1-4, caracterizado por a área de superfície ser maior do que $25 \text{ m}^2/\text{g}$.

6ª. - Processo de acordo com as reivindicações 1-4, caracterizado por o raio médio dos poros não exceder 2000 Angstrom.

7a. - Processo de acordo com as reivindicações 1-6, caracterizado por o material cataliticamente activo ser suportado por um material veículo.

8a. - Processo de acordo com a reivindicação 7 ou 8, caracterizado por o material cataliticamente activo estar presente no veículo numa quantidade de 0,1-10% em peso, calculado com base na massa total do catalisador.

10a. - Processo de acordo com as reivindicações 7-9, caracterizado por o material cataliticamente activo ser um composto metálico, ou uma mistura de compostos metálicos, facultativamente em combinação com um ou mais compostos não metálicos.

11a. - Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por o composto metálico ser um composto de ferro ou uma mistura de compostos de ferro e de compostos de crómio.

12a. - Processo de acordo com as reivindicações 1-11, caracterizado por no catalisador estarem presentes um ou mais compostos de fósforo.

13a. - Processo de acordo com as reivindicações 1-12, caracterizado por o catalisador ser constituído por partículas de catalisador com um diâmetro de 0,78-12,7 mm (1/32-1/2 polegadas) e por possuir poros com um raio de pelo menos 150 Angstrom.

14a. - Processo de acordo com as reivindicações 1-13, caracterizado por o catalisador ser constituído por partículas de catalisador com um diâmetro de 10 μ m - 1 mm e por possuir poros com um raio de 25-150 Angstrom.

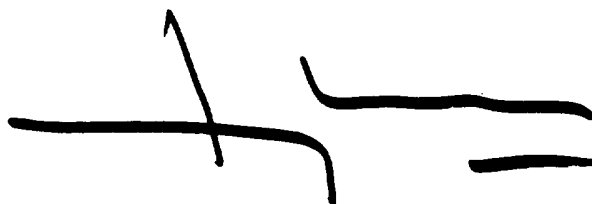
15a. - Processo para a oxidação selectiva de compostos que contêm enxofre, em especial sulfureto de hidrogénio, para se obter enxofre elemental, caracterizado por se fazer passar um gás que contêm sulfureto de hidrogénio, conjuntamente com um gás que contêm oxigénio, sobre um catalisador preparado de acordo com uma ou mais das reivindicações 1-14 a uma temperatura elevada.

16a. - Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado por se manter a relação molar de oxigénio para sulfureto de hidrogénio dentro da gama de 0,5-1,5.

17a. - Processo de acordo com a reivindicação 15 ou 16, caracterizado por se efectuar a oxidação selectiva num leito fixo de particulas de catalisador com um diâmetro de 0,78-12,7 mm (1/32-1/2 polegadas) e com raio de poros de pelo menos 150 Angstrom.

18a. - Processo de acordo com a reivindicação 15 ou 16, caracterizado por se efectuar a oxidação selectiva num leito fixo de particulas de catalisador com um diâmetro de 10 μ m - 1 mm e com um raio de poros de 25-150 A.

Lisboa, 20 de Julho de 1990



J. PEREIRA DA CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 10-A, 1.º
1200 LISBOA