

NUMERO 17.049.

Docket N°. 27.972.



17 SEP 1921

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
en
ESPAÑA

por VEINTE años
por "Un procedimiento para separar
"los compuestos de azufre de las
"mezclas de gases".

A nombre de:

THE SILICA GEL CORPORATION,

establecida en:

1.100 Garrett Building, 239 Redwood
Street, Baltimore, Maryland,
ESTADOS UNIDOS DE AMERICA.

El presente invento se relaciona con
un procedimiento para la separación de los compues-
tos de azufre de las mezclas de gases, y más parti-
cularmente con la separación del sulfuro de hidróge-

no de los gases que lo contengan, por oxidación del sulfuro en presencia de un catalizador adecuado, como luego veremos.

Se ha propuesto oxidar el sulfuro de hidrógeno de acuerdo con la reacción $2H^2S + O^2 = 2H^2O + 2S$, mediante el empleo de ácido silícico muy poroso, como catalizador. La eficiencia o actividad del ácido silícico a ese fin, es muy lenta.

Con arreglo al presente invento, se ha observado que gelatina de sílice debidamente preparada, impregnada con, o conteniendo una materia conveniente, como un óxido metálico, convierte a un compuesto de azufre, como el sulfuro de hidrógeno, cuando se mezcla con un gas oxidante, en azufre con una gran eficiencia y con temperaturas más bajas que las requeridas para el uso de un ácido silícico poroso y sencillo, esto es, un ácido silícico sin modificar por la adición de un óxido.

El procedimiento que nos ocupa es particularmente aplicable a la separación del sulfuro de hidrógeno contenido en determinados gases, como por ejemplo, el gas de los hornos de cok, el gas de agua o de generador, o unas mezclas de esos gases. En las debidas condiciones de funcionamiento todo el sulfuro de hidrógeno se ha separado de los gases que lo contengan, por medio del catalizador que describimos.

Aun cuando diversos óxidos metálicos como los de hierro, cobre manganeso, níquel, y otros, se pueden emplear en el proceso con buenos resultados, se ha observado que el sulfuro de hidrógeno se oxida más pronto y eficientemente cuando entra en mezcla con



aire u otro agente oxidador, y con gelatina de sílice impregnada con un 2.5 % de óxido férrico ($\text{Fe}^{2}\text{O}^{3}$).

Debe tenerse en cuenta que el invento no se limita en modo alguno al empleo de óxido férrico, o a las determinadas proporciones mencionadas.

De acuerdo con un método de preparar el catalizador, la gelatina de sílice muy porosa se trata con una solución de sal y luego se calienta de modo que esa sal se descomponga en el óxido del metal. Por ejemplo, la gelatina de sílice muy porosa se puede mezclar con una solución de nitrato férrico, de tal concentración y cantidad que en el producto final haya aproximadamente un 2.5 % de óxido férrico basado en el peso de la gelatina de sílice seca. Después se trata esa gelatina de sílice para descomponer el nitrato férrico en óxido, lo que se puede llevar a cabo fácilmente por simple calentamiento de la citada gelatina. Claro es que se pueden utilizar otros métodos de preparar el catalizador.

La materia muy porosa que se emplea en el presente invento conviene que sea la gelatina. Los poros son tan pequeños que es imposible medir directamente sus dimensiones. Sin embargo, una regla para determinar si la materia tiene la debida estructura porosa, es la de la cantidad de vapor de agua que la materia porosa absorba con una presión parcial baja. Por ejemplo, la materia porosa adecuada para el presente invento debe tener unos poros de tal tamaño que esa materia absorba vapor de agua hasta el punto de contener no menos de un 10 % de su propio peso (si secarse) de agua, cuando se halla en equilibrio con vapor de agua a 30° C., y una presión parcial de



22 mm. de mercurio. La gelatina de sílice es la preferida para la impregnación y el uso descritos, pero se pueden emplear otras gelatinas que tengan iguales características de poros, como por ejemplo las gelatinas de óxido de tungsteno, óxido de titanio, óxido estánnico, óxido de aluminio, y otros por el estilo. Las gelatinas preferidas absorberán más del 10 % del agua mencionada. Las mejores gelatinas de sílice absorberán vapor de agua hasta el punto de contener aproximadamente el 41 % de su peso (al secarse), cuando se encuentra en equilibrio con vapor de agua a 30° C., y con una presión parcial de 22 mm. de mercurio.



Esencialmente consiste el presente procedimiento en poner en contacto mezclas de un gas oxidante, como el aire, y unos gases como el gas de los hornos de cok, el gas de agua o de generador, o unas mezclas de ellos, con una gelatina de sílice o su equivalente, que lleve asociada o impregnada un óxido metálico y que se caliente con una temperatura adecuada. Como un resultado del efecto catalizador de la materia impregnada, sulfuro de hidrógeno se oxida en azufre libre, con la evolución de un calor considerable. El azufre se separa como un líquido o un sólido, lo que depende de la temperatura, mientras que cualquier dióxido de azufre que se forme se puede separar fácilmente del gas por la adición de amoníaco, a fin de que se forme sulfito de amonio.

Conviene que el catalizador se utilice en estado muy pulverizado y que pase a una corriente de los gases que se hayan de tratar. Esto se puede hacer de modo que el catalizador vaya en suspensión



en la corriente, o de suerte que dicho catalizador pase por la corriente en una dirección contraria a la dirección de paso o curso de la misma. Se mantiene una temperatura de 185° C a 210° C. Después que el catalizador se haya encontrado en contacto con la corriente durante suficiente tiempo, se separa de ella y se le da un tratamiento activador, regresando de modo que vuelva a pasar a la corriente. El azufre correrá con el catalizador y se separará de él mediante calor, en el activador por ejemplo. De ese modo el catalizador pulverizado entra en un ciclo cerrado y se utiliza una y otra vez. La activación puede consistir en calentar simplemente el catalizador mediante una corriente de aire que pase por el mismo con una temperatura de 400 a 600° C. Los procedimientos que emplean el catalizador pulverizado de esos modos se reivindican ampliamente en las solicitudes 10.836 y 118.398.

El presente invento se puede también llevar a cabo con el catalizador dispuesto en forma de un lecho o base. Los mejores resultados se pueden obtener con dos bases de catalizador, pasando la mezcla de gas y de aire por las bases en serie, con una temperatura de unos 200 a 210° C. para la primera base, y una temperatura de 185 a 200° C., para la segunda base, aun cuando se han obtenido buenos resultados con temperaturas tanto más bajas como más altas que las mencionadas.

Con gelatina de sílice impregnada con aproximadamente un 2.5 % de Fe_2O_3 , se ha obtenido una separación de 100 % de azufre de los gases que conte-

nían sulfuro de hidrógeno, y esa eficiencia del catalizador continúa durante un considerable periodo de tiempo, sin regeneración. Con el empleo de gelatina de sílice sencilla, esto es, gelatina de sílice sin modificar por la adición de un óxido metálico, en el tratamiento de los gases de los hornos de cok, la mayor eficiencia obtenida fué la de un 29 % al comienzo de la operación, eficiencia que rápidamente disminuyó con el paso continuado de gas. El examen de esa gelatina sin impregnar acusó que era totalmente negra, lo que indicaba la formación de carbono. En un tratamiento igual de gas de agua con la gelatina sencilla, aproximadamente el 19 % del contenido de azufre se separó al comienzo de la marcha, pero aun esa baja eficiencia disminuyó con mucha rapidez al continuar el funcionamiento o marcha.



Impregnando la gelatina con una pequeña cantidad de óxido férrico, por ejemplo, no solamente se separa completamente el azufre del gas, sino que también el catalizador se puede utilizar durante considerable periodo de tiempo, y permite el funcionamiento con unas temperaturas más bajas que cuando se emplea la gelatina sencilla. Con una gelatina que contenía 4.87 % de Fe_2O_3 , la eficiencia fué mucho mayor que con la gelatina sencilla, pero inferior que con la masa de gelatina de un 2.5 % de Fe_2O_3 . Eso parece indicar que el contenido de Fe_2O_3 es suficientemente grande para acumular todos los poros de la gelatina, reduciéndose así la superficie activa de ella. Eso, juntamente con los resultados obtenidos con la gelatina sencilla, indica que la

gran proporción de azufre que se separa no se debe al efecto del $\text{Fe}^{2}\text{O}^{3}$ solo, ni a la gelatina sola, sino a la acción combinada del óxido y de la gelatina.

La acción catalítica de la gelatina de $\text{Fe}^{2}\text{O}^{3}$ parece que es más eficaz con gas de los hornos de cok que con gas de generador, probablemente por la razón de que los hidrocarburos pesados existentes en el gas de generador se carbonizan algo en la masa de gelatina y reducen su superficie activa. No quiere decir eso que el procedimiento es poco valioso para la purificación del gas de generador, sino todo lo contrario, puesto que una separación de un 96 % de azufre del mismo, por oxidación de su contenido de sulfuro de hidrógeno en presencia de gelatina impregnada con óxido de hierro es lo que se ha conseguido.



El procedimiento no se limita a una determinada proporción de paso del gas por la masa catalítica, aunque se ha observado que la proporción preferida de ese paso o circulación es la de 50 cc, por gramo de gelatina por minuto. Esa proporción da resultados muy satisfactorios. Con respecto a la introducción de aire en la cámara de reacción, se ha observado que un pequeño exceso de aire no produce ningún efecto perjudicial en la reacción, de suerte que más bién que intentar a mantener constante la relación entre el aire y el H^{2}S , se prefiere mantener constante el volumen de aire mismo. Como ya hemos dicho, el catalizador puede consistir en un absorbente impregnado con uno o más óxidos metálicos, pero la gelatina de sílice que contenga óxido férrico en la proporción aproximada de un 2.5 %, da en la actualidad

resultados muy satisfactorios.

La reactivación del catalizador parece que no ejerce ningún efecto perjudicial en su actividad, puesto que eficiencias igualmente buenas del catalizador se han obtenido después de haberse reactivado muchas veces. La reactivación de la gelatina impregnada se llevó a cabo entre 420 y 510° C, con la introducción de una pequeña corriente de aire aunque el invento no se limita en todos los casos a esas temperaturas.



La gelatina de sílice impregnada con 1.3 % de $Fe^{2}O^{3}$, una gelatina igual con un 1.07 % de CuO , y también otra gelatina con un 1.3 % de $Fe^{2}O^{3}$ y 0.98 % de CuO , dieron asimismo buenos resultados.

Si se han de separar compuestos de azufre orgánicos, el proceso comprende dos etapas. En primer lugar el compuesto de azufre orgánico, como por ejemplo, bisulfuro de carbono (CS^{2}), se convierte en sulfuro de hidrógeno ($H^{2}S$), y éste se oxida después en azufre de la manera ya descrita. El catalizador que se emplea para ambas etapas puede ser el mismo, como por ejemplo, una gelatina de sílice impregnada en óxido de hierro. La diferencia entre las dos etapas estriba en la temperatura. Los compuestos de azufre orgánico requieren una temperatura más alta para convertirse en sulfuro de hidrógeno. Por lo tanto, para cambiar el CS^{2} de un gas en $H^{2}S$, la mezcla de gas se pone en contacto con un catalizador adecuado, como por ejemplo, una gelatina impregnada en un óxido de hierro, con la temperatura de unos 450° C. Luego la mezcla, con el $H^{2}S$, se pone en contacto con la misma carga o con otra del catalizador,

con una temperatura más baja, como por ejemplo, la de 185 a 210° C., para que se oxide el H^2S en S y H^2O .

El procedimiento que nos ocupa es aplicable, por lo tanto al tratamiento de gases que contengan compuestos de azufre que se puedan oxidar en S o SO^2 .

Diversos detalles del modo de proceder y de las condiciones de funcionamiento hemos expuesto para que se comprenda claramente el procedimiento, pero debe tenerse en cuenta que el invento no se limite a los precisos detalles indicados, sino que comprende todas aquellas modificaciones y cambios que no se aparten del principio y alcance del mismo.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América en 19 de noviembre de 1926, bajo el número 149.521, se acoge a los beneficios del artículo 16 de la Ley de Propiedad Industrial.

- o - N O T A - o -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de VEINTE años, son los siguientes:

1°. - El procedimiento que consiste en poner en contacto un gas que contenga un compuesto de azufre que se pueda oxidar en S o SO^2 , y un oxidante, con un catalizador que comprende una materia absorben-



te sólida y un óxido de metal.

2°. - Un procedimiento que consiste en poner en contacto un gas que contenga un compuesto de azufre que se pueda oxidar en S o SO_2 y un oxidante, con un catalizador que comprende una materia absorbente y óxido férrico.

3°. - Un procedimiento como el reivindicado en el punto 1°. , en el que la materia absorbente es una gelatina muy porosa.

4°. - Un procedimiento como el reivindicado en el punto 2°. , en el que el absorbente es una gelatina muy porosa.

5°. - Un procedimiento como el reivindicado en el punto 1°. , en el que el absorbente es gelatina de sílice.

6°. - Un procedimiento como el reivindicado en el punto 2°. , en el que el absorbente es gelatina de sílice.

7°. - Un procedimiento como el reivindicado en el punto 1°. , en el que el óxido de metal es de 1.3 % a 4.87 % el peso del absorbente.

8°. - Un procedimiento como el reivindicado en el punto 1°. , en el que el óxido es un 2.5 % el peso del absorbente.

9°. - Un procedimiento como el reivindicado en el punto 1°. , en el que el absorbente es gelatina de sílice y el óxido es el 2.5 % del peso de esa gelatina.

10°. - Un procedimiento como el reivindicado en el punto 1°. , en el que la materia absorbente tiene unos poros de tal tamaño que absorbe vapor de agua hasta el punto de contener no menos de un 10 %,



de su propio peso de agua, al encontrarse en equilibrio con vapor de agua a 30° C. y una presión parcial de 22 mm. de mercurio.

11°. - Un procedimiento como el reivindicado en el punto 1°, en el que el óxido es óxido férrico y la materia absorbente tiene unos poros de tal tamaño que absorbe vapor de agua hasta el punto contener no menos de un 10 % de su propio peso de agua al hallarse en equilibrio con vapor de agua a 30° C. y con una presión parcial de 22 mm. de mercurio.

12°. - Un procedimiento que consiste en poner en contacto un gas que contenga un compuesto de azufre que se pueda oxidar en S o SO² y un oxidante, con un catalizador que comprende una materia absorbente sólida y óxido metálico, efectuándose la reacción aproximadamente a los 200° C.

13°. - Un procedimiento como el reivindicado en el punto 12°, en el que el óxido es óxido férrico.

14°. - Un procedimiento como el reivindicado en el punto 12°, en el que la materia es gelatina de sílice.

15°. - Un procedimiento como el reivindicado en el punto 12°, en el que la materia es gelatina de sílice y el óxido es óxido férrico.

16°. - Un procedimiento como el reivindicado en el punto 12°, en el que el óxido metálico viene a ser un $\frac{21}{2}$ % el peso de la materia.

17°. - Un procedimiento como el reivindicado en el punto 12°, en el que la materia porosa tiene unos poros de tal tamaño que absorbe vapor de agua hasta el punto de contener no menos de un 10%



de su propio peso de agua al encontrarse en equilibrio con vapor de agua a 30° C. y con una presión parcial de 22 mm. de mercurio.

18°. - Un procedimiento como el reivindicado en el punto 12°, en el que el óxido es óxido férrico y la materia porosa tiene unos poros de tal tamaño que absorbe vapor de agua hasta el punto de contener no menos de un 10 % de su propio peso de agua al hallarse en equilibrio con vapor de agua a 30° C. y con una presión parcial de 22 mm. de mercurio.



19°. - Un procedimiento que consiste en poner en contacto un gas que contenga sulfuro de hidrógeno, un oxidante, y un compuesto de nitrógeno básico, con un catalizador que comprende una gelatina porosa sólida y óxido metálico.

20°. - Un procedimiento como el reivindicado en el punto 19°, en el que la gelatina es gelatina de sílice.

21°. - Un procedimiento como el reivindicado en el punto 19°, en que el óxido es óxido férrico.

22°. - Un procedimiento que consiste en poner en contacto un gas que contenga un compuesto de azufre que se pueda oxidar en S o SO^2 y un oxidante, sucesivamente con dos lechos de una materia que comprenda un absorbente poroso y óxido de metal, teniendo la primer base o lecho mayor temperatura que la segunda.

23°. - Un procedimiento como el reivindicado en el punto 22°, en el que la primer base se encuentra con la temperatura de 200 a 210° C., y

la segunda con la de 185 a 200° C.

24°. - Un procedimiento que consiste en mezclar una materia pulverizada que comprenda un absorbente sólido y un óxido de metal, con un gas que contenga un compuesto de azufre que se pueda oxidar en S o SO^2 y un oxidante, separándose la materia del gas, activándose la materia, y volviéndose a utilizar en más gas.

25°. - Un procedimiento que consiste en poner en contacto un gas que contenga un compuesto de azufre que se pueda oxidar en S o SO^2 y un oxidante, con una materia que comprende un absorbente sólido y un óxido de metal, calentándose esa materia en una corriente de gas para lograr su activación, y utilizándose la expresada materia para tratar más gas.

26°. - Un procedimiento que consiste en poner en contacto un gas que contenga sulfuro de hidrógeno y un oxidante, con catalizador que comprende una materia absorbente sólida y una substancia que al asociarse con el absorbente, forma un catalizador que efectúa la oxidación del sulfuro de hidrógeno.

27°. - Un procedimiento para separar los compuestos de azufre de las mezclas de gases.

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

Esta Memoria consta de trece hojas escritas por una sola cara.

Madrid 17 de septiembre de 1927

P. A.

