

124037

NUMERO 20.174.

" C. 3332.54 - Case I. "

124037



25 SEPT. 1931

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E D E I N V E N C I O N  
en  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

a nombre de Raymond Foss BACON, de nacionalidad  
norteamericana y residente en Bronxville, West-  
chester, NUEVA YORK, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA,  
por:

" MEJORAS EN LA OBTENCION DE  
" AZUFRE ".

XX:

Este invento se refiere a la obten-  
cion de azufre, y tiene por objeto un procedimien-  
to perfeccionado para obtener azufre de minerales  
de sulfuros metálicos pesados. Mas especial-  
mente, el invento tiene por objeto un procedimien-

10

to perfeccionado para obtener azufre de materiales que contengan uno o mas sulfuros de hierro. El invento se propone además suministrar un procedimiento perfeccionado para el tratamiento de minerales con sulfuros metálicos pesados, por ejemplo, los minerales que contienen sulfuros de hierro, cobre y níquel.

15



20

El procedimiento del presente invento implica el tratamiento del mineral u otras materias brutas metalúrgicas o productos que contengan pirita u otros sulfuros de hierro, solos o en combinación con sulfuros de otros metales pesados, como por ejemplo, cobre y níquel, con cloruro de hidrógeno, con objeto de obtener azufre libre o de separar hierro de la masa del material sometida a tratamiento, o ambas cosas.

25

Según ciertas prácticas habituales hasta ahora, la pirita u otro material que contienen sulfuro de hierro se someten a la acción de un agente clorificante, en condiciones tales que se producen y separan cloruro ferroso y azufre libre. El cloruro ferroso se somete a la acción del cloro para producir cloruro férrico, que luego se hidroliza para producir cloruro de hidrógeno y óxido férrico. El cloruro de hidrógeno producido se seca cuidadosamente y se somete a la acción de cantidades de oxígeno cuidadosamente controladas, en presencia de un catalizador adecuado para regenerar el cloro y usarlo en el tratamiento de cloruro ferroso adicional. Estos procedimientos se controlan cuidadosamente

30

35

40

para evitar que se incorporen agua y oxígeno a los gases que contienen el cloro regenerado. Las operaciones de regeneración del cloro se controlan cuidadosamente para evitar la incorporación de un exceso de oxígeno y para conseguir la máxima obtención de cloro. Los gases resultantes se lavan y secan para separar el cloruro de hidrógeno no convertido y el vapor de agua resultante de la reacción.

45



He descubierto que la reacción entre el cloruro de hidrógeno y la pirita se favorece realizándola en presencia de pequeñas cantidades de vapor de agua, o de éste y oxígeno.

50

Como una consecuencia de esto, vemos que resulta innecesario secar y separar cloruro de hidrógeno de los gases resultantes del proceso de regeneración del cloro. Además, encontramos que el proceso de regeneración puede intencionadamente dirigirse con tal ineficacia que se obtenga una

55

mezcla de cloro, cloruro de hidrógeno, vapor de agua y oxígeno, que se puede emplear convenientemente para tratar el cloruro ferroso, subsiguientemente, para tratar pirita u otro material que contenga sulfuro de hierro.

60

Por consiguiente mi actual invento implica el tratamiento de pirita, u otro material que contenga sulfuro de hierro, con una mezcla de gases que contenga cloruro de hidrógeno y vapor de agua, o vapor de agua y oxígeno, en tales condiciones que se forme cloruro ferroso y se pueda obtener azufre elemental. Cuando se calienta

65

76

material de pirita en presencia de cloruro de hidrógeno y de una pequeña cantidad de vapor de agua, o vapor de agua y oxígeno, en condiciones cuidadosamente controladas, se producen sulfuro de hidrógeno, bióxido sulfúrico y cloruro ferroso.

75



También pueden producirse óxidos de hierro y otros metales pesados que puedan existir en el material tratado, pero las reacciones pueden controlarse de manera que virtualmente toda la pirita se convierte en cloruro ferroso, y virtualmente todos los demás sulfuros de metales pesados, por ejemplo de cobre y níquel, que puedan existir en el material que contiene los sulfuros, puedan convertirse en los cloruros correspondientes.

80

En las operaciones comerciales ordinarias, el hierro que queda después de tratado de este modo el material piritoso, estará presente en forma de óxido férrico y de cloruro ferroso.

85

Las cantidades relativas de cloruro ferroso y de óxido férrico que se producen serán determinadas por la temperatura empleada y las cantidades de vapor de agua o de éste y oxígeno presentes durante la reacción.

90

A temperaturas relativamente bajas, puede conseguirse virtualmente la conversión completa de la pirita en cloruro ferroso en presencia de cantidades de vapor de agua relativamente grandes.

95

A temperaturas relativamente altas, deben emplearse cantidades de vapor de agua relativamente pequeñas, para lograr la conversión en cloruro ferroso de cantidades importantes de pirita. La cantidad de vapor de agua empleada

100

unión con el cloruro de hidrógeno se determinará por los resultados deseados. La necesaria cantidad de vapor de agua se proveerá introduciendo el material piritoso en la cámara de reacción en diversos grados de humedad. El oxígeno puede proveerse mezclando aire con el cloruro de hidrógeno o con éste y vapor de agua.

105

Las reacciones correspondientes se realizarán satisfactoriamente a temperaturas superiores a 300° C., pero a temperatura relativamente baja las reacciones se realizan muy lentamente puede ser ventajoso usar temperaturas entre 550 y 800°C., y a tales temperaturas emplear sólo el vapor de agua suficiente para que actúe en calidad de catalizador. Ordinariamente es por completo satisfactoria una temperatura máxima de unos 500-600°C.

110



115

El procedimiento completo del invento implica el tratamiento del material piritoso con cloruro de hidrógeno, vapor de agua y oxígeno, para producir sulfuro de hidrógeno y bióxido sulfúrico, y para realizar una conversión virtualmente completa de la pirita en cloruro ferroso. El sulfuro de hidrógeno y el bióxido sulfúrico producidos se hacen reaccionar para liberar azufre elemental, con preferencia haciendo pasar estos gases en contacto con un agente catalizador capaz de favorecer la reacción deseada.

120

El cloruro ferroso producido puede someterse ventajosamente a la acción de una mezcla de gases que contenga cloro, cloruro de hidrógeno, oxígeno

125

- 130 y vapor de agua, obtenidos del periodo de regeneración del cloro en el proceso completo. El cloro de esta mezcla de gases reacciona con el cloruro ferroso formando cloruro férrico, que se somete a la acción de vapor a temperatura elevada para producir cloruro de hidrógeno y óxido ferrico.
- 135 El cloruro de hidrógeno producido se somete a la acción del aire en presencia de un catalizador adecuado, por ejemplo cloruro cúprico, para producir una cantidad de cloro suficiente a
- 140 convertir en cloruro férrico el cloruro ferroso que se produce durante el proceso. El tratamiento de la pirita de hierro o de otro material que contenga sulfuro de hierro con cloruro de hidrógeno, da por resultado la producción de una mezcla de gases que comprende azufre elemental, sulfuro de hidrógeno, bióxido sulfúrico, cloruro de hidrógeno y nitrógeno. Esta mezcla de gases se enfría para condensar el azufre elemental y luego se trata en tales condiciones que el sulfuro de hidrógeno y el bióxido sulfúrico contenido en la misma reaccionen para producir azufre elemental y agua. Las cantidades relativas de bióxido sulfúrico y de sulfuro de hidrógeno que se producen, pueden ser controladas regulando la cantidad de cloruro de hidrógeno, oxígeno y vapor de agua que se emplea. El proceso puede controlarse de tal manera que se produzcan dos moléculas de sulfuro de hidrógeno por cada molécula de bióxido sulfúrico, o bien puede controlado de tal modo que se produzcan las cantidades rela-



tivas que se desee de los dos compuestos, y cualquier cantidad adicional de ambos que pueda requerirse pueda ser suministrada desde una fuente aparte.

165

Según el sistema preferido por el invento, se conducen simultáneamente dos o más operaciones separadas para la producción de mezclas de bióxido sulfúrico y de sulfuro de hidrógeno, y los gases resultantes se combinan para producir azufre elemental a los efectos de la operación.

170



175

Es difícil controlar una sola operación de tal modo que se produzcan las cantidades teóricas de bióxido sulfúrico y de sulfuro de hidrógeno necesarias para realizar la reacción de producción de azufre elemental, pero puede ajustarse prontamente una operación para producir mezclas de gases que contengan proporciones fijas de sulfuro de hidrógeno y bióxido sulfúrico con ambos en exceso. Por tanto, yo prefiero dirigir

180

dos o más operaciones separadas para producir diferentes mezclas de gases que contengan sulfuro de hidrógeno y bióxido sulfúrico en distintas proporciones, pero todos los cuales pueden combinarse para producir una mezcla que contenga sulfuro de hidrógeno y bióxido sulfúrico en proporciones convenientes. Este procedimiento

185

permite que todas las operaciones se realicen con continuidad sin frecuentes ajustes, o, si los gases combinados muestran tendencia a variar, una de las operaciones puede utilizarse para fines de

190

control.

195

Se comprenderá mejor el invento examinando la hoja que se acompaña y en vista de la siguiente descripción de un procedimiento de tratamiento de un mineral que contenga pirita y sulfuros de cobre y níquel.

200



205

El mineral que se va a tratar se introduce en estado finamente dividido en el interior de dos cámaras de reacción giratorias similares, cada una de las cuales tiene un medio de carga de mineral en un extremo y un medio de descarga en el otro, y están construidas y se manejan de manera que el mineral se mueve gradualmente de los extremos de carga a los de descarga. Los gases que contienen cloruro de hidrógeno, oxígeno y vapor de agua, se introducen en las cámaras de reacción por los extremos opuestos a los de entrada del mineral, y el mineral y el cloruro de hidrógeno, el vapor de agua y el oxígeno, pasan por las cámaras de reacción en relación de contracorriente, siendo el sulfuro de hidrógeno y el bióxido sulfúrico producidos expulsados de las cámaras de reacción en puntos próximos a los extremos de carga.

210

215

220

Es preferible moler el mineral para obtener partículas lo bastante pequeñas para pasar por una criba de cien mallas, con objeto de obtener el íntimo contacto de las partículas del sulfuro con el aire y el cloruro de hidrógeno. Una parte del vapor de agua necesario para la reacción puede proveerse introduciendo el mineral en la cámara de reacción en diversos grados de humedad.

225

Las correspondientes reacciones se realizan satisfactoriamente a la temperatura de unos 400°C, pero son más rápidas y completas a una temperatura de unos 550 a 600°C. Es, pues, conveniente mantener la temperatura de unos 550

230

a 600° C., por lo menos en una parte de cada cámara de reacción. Esta temperatura puede mantenerse en las partes de los extremos de carga de las cámaras de reacción para asegurar el paso de todos los gases resultantes por zonas cuyas condiciones conduzcan a una reacción completa y rápida.

235



240

Es preferible controlar el proceso de manera que cerca de los extremos de carga de las cámaras de reacción se mantenga la temperatura de unos 550 a 600° C., y que cerca de las partes del extremo de descarga de las cámaras de reacción se mantenga una temperatura de unos 300 a 400° C.

245

El cloruro de hidrógeno, el vapor de agua y el oxígeno se introducen en partes de las cámaras de reacción mantenidas a temperatura de unos 300 a 400° C. El cloruro de hidrógeno, el vapor de agua, el oxígeno y los sulfuros metálicos reaccionan produciendo bióxido sulfúrico, sulfuro de hidrógeno, cloruro ferroso y cloruros de cobre y de níquel. Los cloruros producidos

250

y los materiales de ganga del mineral primitivo se descargan continuamente en forma de residuo sólido. Dentro de las cámaras de reacción,

255

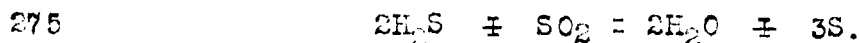
reaccionan pequeñas cantidades de sulfuro de hi-

drógeno y de bióxido sulfúrico para producir azufre elemental en estado de vapor. Los gases que salen de las cámaras de reacción son mezclas que comprenden sulfuro de hidrógeno, bióxido sulfúrico, vapor de azufre, nitrógeno y cantidades pequeñas de cloruro de hidrógeno.

Es preferible mantener una de las cámaras de reacción en condiciones constantes con respecto a la temperatura y a las cantidades de mineral y reactivos introducidos. La otra cámara de reacción se utiliza con preferencia para fines de control y se hace funcionar en condiciones controladas variables. La operación variable se dirige de modo que los gases de las dos



cámaras puedan combinarse para suministrar sulfuro de hidrógeno y bióxido sulfúrico en proporciones convenientes para realizar una reacción que produzca azufre elemental, según la ecuación siguiente:



La mezcla de gases se enfría para condensar el vapor de azufre que contiene, y los gases restantes pasan en contacto con agua. Para poner los gases en contacto con agua, los gases y el agua pueden hacerse pasar en relación de contracorriente por una torre empacitada. El cloruro de hidrógeno contenido en los gases se disuelve en el agua formando una solución diluida de ácido clorhídrico que determina una reacción entre el sulfuro de hidrógeno y el bióxido sulfúrico. Se forma azufre elemental y puede ser

separado de la solución de ácido clorhídrico en cualquier forma adecuada, por ejemplo, por sedimentación y decantación o filtrando.

290

Es deseable formar o proveer de otro modo una solución de ácido clorhídrico en la torre del agua por la cual se hacen pasar los gases que contienen cloruro de hidrógeno y dióxido sulfúrico. Un ácido como el clorhídrico redu-

295

ce toda tendencia a la formación de politionatos, y condyuva a la precipitación del azufre elemental producido impidiendo la producción de azufre coloidal. La solución de ácido clorhídrico



300

producida puede hacerse circular por la torre empaceteda, retiniéndose una parte y añadiendo agua constantemente para mantener la concentración adecuada.

305

El residuo caliente que contiene cloruro ferroso se somete a la acción de gas cloro para producir y vaporizar cloruro férrico.

310

El gas cloro se contiene en una mezcla de gases obtenida en una operación subsiguiente destinada a producir cloro del cloruro de hidrógeno. El tratamiento del material que contiene cloruro ferroso se realiza con preferencia en una cámara de reacción giratoria, construida y dispuesta de tal manera que el material cargado en la posición de un extremo avance progresivamente hacia la posición del otro extremo durante la rotación. El mate-

315

rial que contiene cloruro ferroso y el gas cloro se introducen con preferencia en extremos opuestos de la cámara de reacción, y pasan al través de

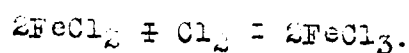
320  
 325  
 330  
 335  
 340  
 345

ella en relación de contracorriente. Así el material que contiene cloruro ferroso pasa gradualmente a regiones de crecientes concentraciones de cloro y se asegura que de la masa se separe virtualmente todo el hierro.



El residuo caliente contiene cloruro de níquel y cloruro de cobre, además de cloruro ferroso y ganga, y entra en la cámara de reacción a la temperatura de unos 300° C. El cloro empleado para tratar el material que contiene cloruro ferroso, comprende, por lo menos en parte, cloro que, en un grado subsiguiente del proceso, se obtiene del cloruro férrico producido durante el curso del tratamiento, y está contaminado de cloruro de hidrógeno, oxígeno, vapor de agua y gases inertes. Los gases que no son cloro pueden utilizarse para barrer el cloruro férrico de la cámara de reacción, y ésta puede, por tanto, mantenerse a una temperatura inferior al punto de ebullición del cloruro férrico. Pueden obtenerse resultados satisfactorios si la cámara de reacción se mantiene a la temperatura de unos 300°C., pero son más de desear las temperaturas superiores a 300° C., y con preferencia a 315°C, que es el punto de ebullición del cloruro férrico resultando muy satisfactoria la temperatura de unos 350°C.

La reacción entre cloruro ferroso y cloro se realiza según la ecuación siguiente:

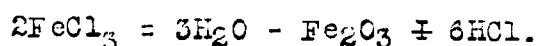


354 Los cloruros de níquel y cobre permanecen inalterados, y no se evaporan en medida importante cuando se mantiene una temperatura entre unos 300 y 350° C.

355 Un residuo que contiene los cloruros de cobre y de níquel y la ganga existente en el mineral primitivo, se descarga por la cámara de reacción y puede tratarse en cualquier forma que se desee para separar y obtener los componentes de valor.



360 Los gases que salen de la cámara de reacción se enfrían para condensar el cloruro férrico, y los gases restantes se utilizan para tratar cantidades adicionales de material que contenga sulfuro de hierro. El cloruro férrico condensado se evapora y somete a la acción de vapor de agua a temperatura elevada en una cámara de reacción adecuada. El cloruro férrico se hidroliza y se forman óxido férrico y cloruro de hidrógeno, realizándose la reacción según la ecuación siguiente:



370 Al realizar la hidrólisis del cloruro férrico, vapor del mismo y vapor recalentado se introducen juntos en la cámara de reacción de manera que resulte una mezcla íntima. La reacción puede realizarse convenientemente a la temperatura de unos 300 a 400° C. Pueden obtenerse buenos resultados si la cámara de reacción se mantiene a la temperatura de unos 350° C.

375 El óxido férrico se producirá en

380

forma de polvo fino, que se puede dejar depositar en la cámara de reacción. Los gases que salen de la cámara contienen cloruro de hidrógeno y vapor de agua, y se pueden hacer pasar por un condensador y un aparato adecuado de desecación, por ejemplo, una torre empacquetada, por la cual manejan gotas ácido sulfúrico para separar el vapor de agua y producir cloruro de hidrógeno seco.

385

El cloruro de hidrógeno seco se introduce en una cámara de reacción catalítica con un volumen de una a siete veces su volumen de aire, lo cual dependerá de la concentración del cloruro de hidrógeno disponible. El aire se calienta previamente a temperatura superior a 420°C, y con preferencia entre 520 y 530°C. Si se desea, el cloruro de hidrógeno puede también calentarse previamente.

390



395

La cámara de reacción catalítica se compone con preferencia de una torre o una serie de torres comunicantes empacquetadas con material poroso, de gran superficie por unidad de volumen, por ejemplo, piedra pómez, ladrillo, carbón y similares. El material de empacquetadura debe ser de tal clase que quede inerte a los reactivos y a los productos de la reacción. El material de empacquetadura se cubre o impregna con el catalizador que favorece una reacción entre cloruro de hidrógeno y oxígeno, y que puede consistir en uno o más cloruros o sulfatos de metales, por ejemplo cobre y níquel. Las sales pueden aplicarse como tales directamente al material de empac-

400

405

410           quetadura, o pueden formarse en el sitio, por ejem-  
 plo por la acción de cloruro de hidrógeno sobre  
 óxido de cobre distribuido en toda la masa. Se  
 disponen medios para renovar la masa catalítica  
 cuando se reduce su eficacia. Para este obje-  
 415           to es preferible disponer dos torres o dos series  
 de torres comunicantes, que se pueden usar alter-  
 nativamente.

                  El aparato está construido de ma-  
 nera que la masa de material que contiene el ca-  
 420           talizador pueda mantenerse a la temperatura de  
 370 a 400° C. La reacción entre el cloruro  
 de hidrógeno y el oxígeno del aire es exotérmica  
 y puede controlarse de modo que permita mantener  
 la temperatura conveniente. La reacción se



425           realizará a una temperatura tan baja como la de  
 205° C., y puede usarse con ventaja hasta la de  
 470° C. La temperatura a que se realice la re-  
 acción dependerá en gran parte de la naturaleza  
 del catalizador. La temperatura empleada pue-

430           de ser lo bastante baja para evitar la excesiva  
 volatilización del catalizador. La reacción  
 que implica esta operación no llega a completar-  
 se. Los gases que salen de la cámara de reac-

435           ción consistirán en una mezcla de cloruro de hi-  
 drógeno, vapor de agua, oxígeno y cloro. La  
 reacción se controla de tal manera que los gases  
 resultantes contengan suficiente cloro para reali-  
 zar la conversión en cloruro férrico del cloruro  
 ferroso producido durante el proceso.

440                           El ácido sulfúrico empleado para

secar el cloruro de hidrógeno se calienta para obtener cloruro de hidrógeno, que se devuelve al proceso. El ácido sulfúrico libertado del cloruro de hidrógeno, se concentra y se usa de nuevo para desecación. Una parte del vapor producido al concentrar el ácido sulfúrico se utiliza para tratar el cloruro férrico. Las primeras fracciones obtenidas durante la concentración del ácido sulfúrico contendrán cloruro de hidrógeno, y el uso de estas fracciones para proveer vapor recalentado para tratar el cloruro férrico, permitirá una obtención adicional de cloro.

445

450



455

460

465

470

Como resultado del tratamiento del cloruro de hidrógeno con aire, se introducen en el sistema cantidades considerables de gases inertes, como nitrógeno, y es preciso eliminarlos para evitar dilución excesiva. Los gases inertes se mezclarán con el gas cloro obtenido, y por consiguiente volverán al sistema durante el tratamiento del mineral primitivo y durante el tratamiento del residuo que contiene cloruro ferroso. La eliminación de estos gases se efectúa durante el curso de la operación para obtener azufre del sulfuro de hidrógeno y del bióxido sulfúrico.

El procedimiento puede conducirse con continuidad. Se provee una fuente de cloruro de hidrógeno nuevo para compensar las pérdidas debidas a las mermas y a la producción de cloruros de níquel y cobre.

Las principales reacciones del proceso son exotérmicas, y dan calor bastante para

que no sea preciso suministrar calor de fuentes exteriores. El calor generado durante el curso del proceso se puede utilizar para la realización de la concentración del ácido sulfúrico, la evaporación del cloruro férrico y otras operaciones en que deben aumentarse las temperaturas.

475



- o - N O T A - o -

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

480

1º. - En un procedimiento de tratamiento de material piritoso para obtener azufre, la mejora consistente en someter el material a la acción del cloruro de hidrógeno en presencia de vapor de agua, o en presencia de vapor de oxígeno.

485

2º. - En el procedimiento reivindicado en el punto primero, la realización de la operación a una temperatura elevada, y el control de la cantidad de vapor de agua, o vapor de agua y oxígeno, empleados para controlar la cantidad de cloruro ferroso producido.

490

3º. - En el procedimiento reivindicado en los puntos anteriores, la realización de la operación en condiciones tales que se produzcan cantidades controladas de sulfuro de hidrógeno, dióxido sulfúrico y cloruro ferroso.

495

500

4°. - En el procedimiento reivindicado en los puntos anteriores, el uso del material pirítico en estado húmedo o mojado.

505

5°. - En el procedimiento reivindicado en los puntos anteriores, el tratamiento del sulfuro de hidrógeno y del bióxido sulfúrico resultantes de la operación para producir azufre elemental, y el tratamiento del cloruro ferroso resultante de la operación para obtener cloro que vuelve al proceso.

510



6°. - En el procedimiento reivindicado en el punto 5°, el someter el cloruro ferroso a la acción del cloro o a la acción de una mezcla de gases que comprende cloro y cloruro de hidrógeno, para formar cloruro férrico, y el tratamiento del cloruro férrico para obtener cloro.

515

7°. - En el procedimiento reivindicado en el punto 5°, el tratamiento del cloruro ferroso para obtener una mezcla de gases que contenga cloro, cloruro de hidrógeno, oxígeno y vapor de agua, el someter una cantidad adicional

520

de cloruro ferroso a la acción de la mezcla de gases resultante para hacer que el cloro contenido en la misma se combine con el cloruro ferroso, y el utilizar los gases restantes para tratar cantidades adicionales de material que contenga sulfuro de hierro.

525

530

8°. - En el procedimiento reivindicado en los puntos 6°. y 7°, en el cual el cloruro ferroso se somete a la acción de una mezcla de gases que comprende cloro y cloruro de hidrógeno,

el tratamiento del cloruro férrico producido para regenerar la mezcla de gases que comprende cloro y cloruro de hidrógeno.

535

9º. - En el procedimiento reivindicado en los puntos 6º., 7º. y 8º., el someter el cloruro férrico producido a la acción del vapor de agua para producir cloruro de hidrógeno, y el someter el cloruro de hidrógeno a la acción del aire en presencia de un catalizador para formar la mezcla de gases que comprende cloro y cloruro de hidrógeno.

540



10º. - El procedimiento aquí descrito de tratar material piritoso para obtener azufre.

545

11º. - Mejoras en la obtención de azufre.

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

550

Esta Memoria consta de diez y nueve hojas escritas por una sola cara.

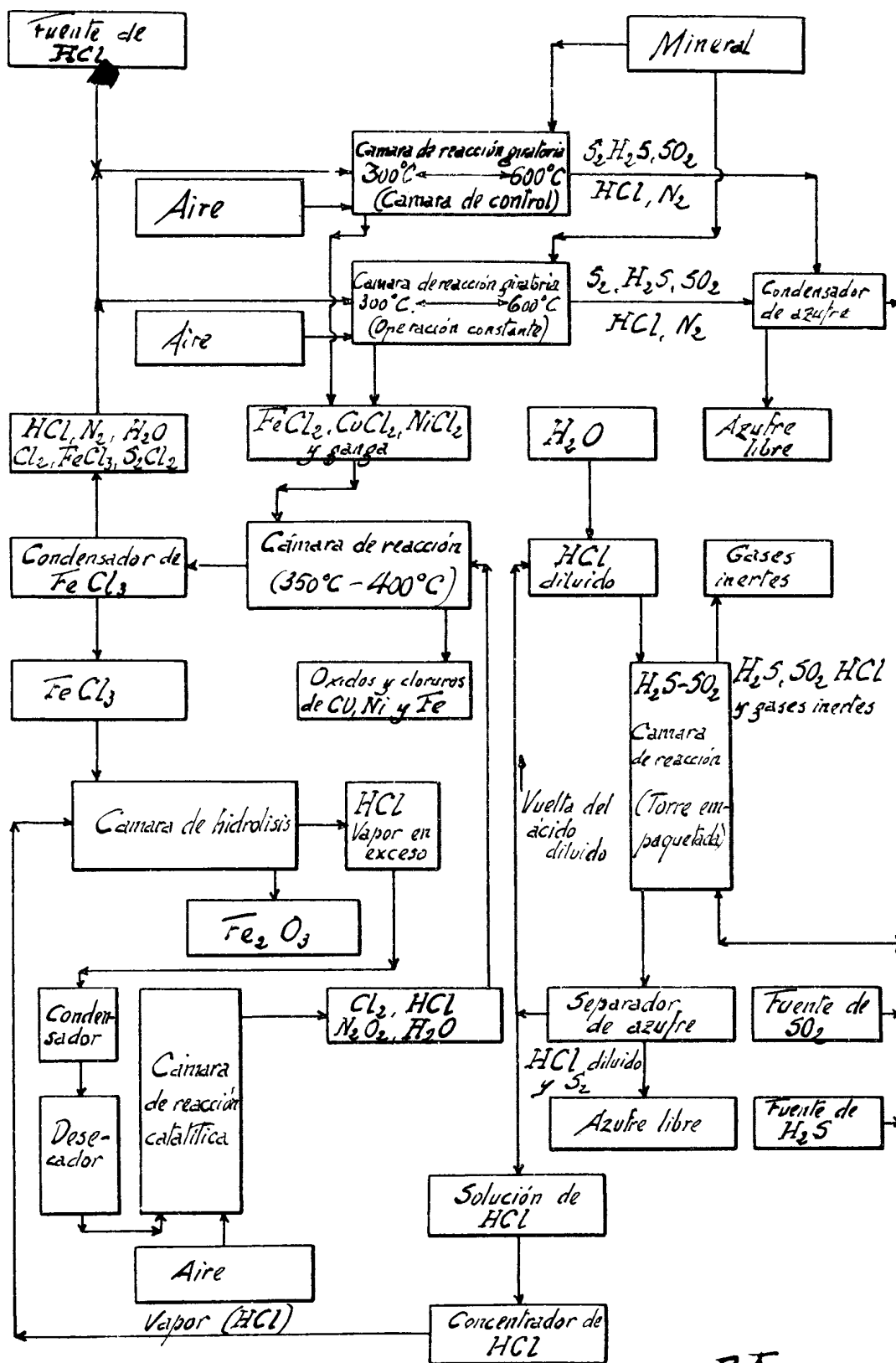
Madrid, 5 de septiembre de 1931.

P. A.  
Alberto de Alzaburu  
Por Poder

124037

124037.

# ESQUEMA VARIANTE



P.A.