

144918

SS-194

Ref. Su Prov. N° 1.072

00517

144918

MEMORIA DESCRIPTIVA
 para solicitar
 PATENTE DE INVENCION
 en
 ESPAÑA
 por VEINTE años

a nombre de la METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT, entidad de nacionalidad alemana, establecida en Bockenheimer Anlage 45, Frankfurt a/M., Alemania, por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER EL AZUFRE ELEMENTAL DE ANHIDRIDO SULFUROSO Y GASES QUE LO CONTIENEN "

=====

Se conoce el procedimiento por el que se puede reducir anhídrido sulfuroso como tal, o gases que lo contienen, a azufre elemental, por medio de carbón incandescente.



curando la oxidación del carbono en principio, sea hasta el dióxido de carbono, o bien hasta la formación de monóxido de carbono producida en forma conocida formando primero CO_2 .

10

Esta última forma de trabajar está caracterizada porque se somete al anhídrido sulfuroso, o el gas que lo contenga, durante un tiempo suficiente para la transformación del CO_2 formado primero, en CO , a la acción de carbono sobrante, a elevadas temperaturas por encima de 1100°C , por ejemplo, a temperaturas hasta 1400°C . Contrariamente a esto, requiere el modo de trabajar que procura en lo posible una amplia transformación del oxígeno disponible en CO_2 , sólo un contacto breve del gas con carbono, calentado solamente a temperaturas por bajo de 1100°C por ejemplo, bajando hasta 600°C .

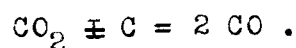
15

20

El modo de trabajar mencionado en primer lugar, presenta en comparación con aquella que hemos citado en segundo lugar, el inconveniente de un consumo de carbono mucho mayor, por un lado a consecuencia del enlace de un átomo entero de carbono a cada átomo de oxígeno en forma de óxido de carbono, frente al enlace de sólo la mitad de esta cantidad de carbono en el dióxido de carbono, y por otra parte, por la temperatura absoluta más elevada, necesaria, así como por el consumo de calor de la reacción endotérmica

25

30



Se presenta el otro inconveniente de transformarse grandes proporciones del azufre elemental de formación primaria, en productos secundarios indeseables que contienen azufre, como CS_2 y especialmente COS , por la acción persistente del carbono sobre el vapor de azu-

35



fre contenido en el gas que le atraviesa.

40 En cambio, el trabajar en las condiciones de una reducción, lo más completa posible, del oxígeno disponible a dióxido de carbono, tiene el inconveniente de tener que hacer pasar el gas con relativamente elevada velocidad por una capa de carbón de sólo muy poca altura, con objeto de abreviar en lo posible la duración del contacto del gas con el carbón. Por lo pronto tiene esto
45 por resultado que no se consiga una reacción perfecta entre la totalidad del gas introducido, y el carbón, sobre toda la sección del horno, pues, todas las diferencias del paso libre entre los pedazos de carbón serán de mayor efecto desigual cuanto más rápido sea el paso del gas.
50 Por tanto, no se podrá evitar, al trabajar con capas delgadas de carbón, que sólo en algunos puntos de la sección del carbón pase la mayor parte del gas a velocidad más elevada que en otros puntos. Pero el inconveniente más importante de trabajar con las capas delgadas de carbón necesarias para la formación de CO_2 resulta porque prácticamente tampoco podrá mantenerse constante la altura de la
55 capa de combustible que estará sometida a continuas oscilaciones, por consumirse y volver a cargarse periódicamente combustible fresco, lo que influye relativamente mucho, teniendo en cuenta las alturas absolutas tan reducidas de la capa de combustible, precisas en el citado modo de trabajar. A velocidad constante del gas tendrá esto como consecuencia las correspondientes é importantes
60 variaciones en la composición de los gases que salen del horno de reducción, pues, alternativamente, con una capa de carbón demasiado reducida por consumo del combustible,
65



se encontrará SO_2 sin reducir, y con una altura de capa de carbón demasiado gruesa habrá más CO , así como productos secundarios que contengan azufre, como COS .

70

Pero, por eso resulta impracticable llevar a cabo el proceso de reducción en forma económica, por las pérdidas inevitables de anhídrido sulfuroso y otros compuestos de azufre al trabajar de este modo, pues desde luego tampoco es posible ajustar continuamente la velocidad del gas a los cambios inevitables de la altura de la capa de carbón.

75

80

Esto vale, por ejemplo, también para el procedimiento descrito en la patente británica Nº 406 343, en el que se dispone la duración del contacto entre el anhídrido sulfuroso o gas que lo contenga, y el carbón reductor tan corto que el gas, después de su paso por la capa de carbón, aparte una cantidad reducida de productos secundarios de azufre, contiene además un exceso de anhídrido sulfuroso aún no reducido, sometiendo luego este gas a un tratamiento ulterior a una temperatura moderadamente elevada de unos 600°C en presencia de catalizadores, como bauxita, entrando en reacción tanto los productos secundarios que contienen azufre, como también monóxido de carbono presente, con el anhídrido sulfuroso, aún contenido en los gases salientes del horno de reducción y/o traído por añadidura del exterior, transformando todo el azufre contenido en azufre elemental.

85

90

95

Pero, también al trabajar según este procedimiento, resultan grandes dificultades, por las oscilaciones antes mencionadas y determinadas por las alternativas entre consumo y carga repetida de la reducida capa de carbón que motivan las variaciones en la composición del gas sa-



100

105

110

115

120

125

liente de la capa de carbón, pues resulta necesario, para la total transformación del azufre contenido en forma de SO_2 en el gas tratado, a su forma elemental, mediante tratamiento ulterior del gas, que la cantidad de anhídrido sulfuroso contenido en los gases salientes del proceso reductor y/o traído en forma adicional del exterior antes del ulterior tratamiento, esté en relación perfectamente determinada con la cantidad y naturaleza de los productos secundarios contenidos cada vez en el gas saliente del proceso reductor, como especialmente COS y CO , y que por consiguiente dependa la realización práctica de este procedimiento desde luego de la posibilidad de obtener constantemente un gas saliente con una proporción perfectamente uniforme de CO y SO_2 y productos secundarios de azufre. Pues, contrariamente sería imposible en la fabricación práctica, de añadir al gas, siempre y con toda exactitud, la cantidad precisa de SO_2 para la completa transformación de sus materias que contengan azufre, en azufre elemental, porque resulta naturalmente imposible ajustar continuamente la cantidad del anhídrido sulfuroso añadido, a la constante variación en la composición del gas saliente del proceso de reducción, determinada por la oscilación continua de la altura de la capa de carbón en el horno reductor. Por tanto, será preciso, con éste método de trabajo, de conformarse con la pérdida continua de relativamente grandes cantidades de azufre, en forma de SO_2 y COS , en el gas saliente del tratamiento ulterior. Esto sucede en mayor grado al transformarse gases de una proporción variable de anhídrido sulfuroso, aumentando aún las oscilaciones inevitables en la composición del gas resultante del proceso de reducción.



1144918

-6-

Consciente de estar en oposición al método expuesto, caracterizado por los inconvenientes citados, de producir, sea la más amplia transformación del carbono en dióxido de carbono, o bien la formación más amplia posible de monóxido de carbono, el procedimiento según la presente invención se basa en la idea de elegir las condiciones de trabajo para la reducción de SO_2 , o de gases que lo contienen, en forma de crear en el generador utilizado un estado que sea un término medio entre los dos modos de trabajar antes mencionados, evitando por una parte las condiciones de temperatura en las que resulta la reacción con una formación preponderante de monóxido de carbono, y durante las cuales el azufre de formación primaria está expuesto en sumo grado a una transformación en productos secundarios molestos por el efecto de la reacción del exceso de carbono durante largo rato, y permitiendo al gas solamente velocidades tan moderadas que el gas saliente ya no contenga SO_2 , empleando capas de comustible de una altura que sobrepase la altura necesaria para la formación exclusiva del dióxido de carbono de tal forma, que se eviten los inconvenientes inherentes al empleo de capas delgadas, y sobre todo, que no puedan producirse perturbaciones del género citado por las oscilaciones en la altura de la capa de combustible, producidas por el continuo consumo y la añadidura de combustible, inevitable de tiempo en tiempo.

Se ha encontrado el hecho sorprendente que de este modo será posible llevar el proceso de reducción de tal manera que el gas saliente, y sin formación considerable de otros productos secundarios que contengan azufre, la rela-



ción entre COS más CO , y la cantidad de dióxido de carbono formado, se mantenga continuamente en el mismo valor independiente de las oscilaciones inevitables de la altura de la capa de combustible, valor cuya medida absoluta dependa en cada caso de las demás condiciones de trabajo existentes, como por ejemplo, de la proporción de SO_2 en el gas tratado.

160

Por tanto, el procedimiento según la invención está caracterizado por el empleo simultáneo de las siguientes medidas:

165

Paso del gas por un horno de cuba, cargado de carbón, cok u otro medio reductor sólido cualquiera que contenga carbono, a modo de un generador trabajando sin calefacción exterior, empleando una capa de combustible de tal altura y regulando la velocidad de la corriente del gas en la capa de combustible de tal forma, que el gas saliente ya no contenga prácticamente SO_2 y que la temperatura del gas en su punto de salida del combustible no alcance 800°C .

170

175

A consecuencia de la relación constante prácticamente no influida por las oscilaciones inevitables de la altura de la capa de combustible, entre la cantidad total de COS y CO presentes en el gas saliente del proceso de reducción, y el CO_2 disponible según la fórmula

180

$$\frac{\text{COS} \pm \text{CO}}{\text{CO}_2} = C$$

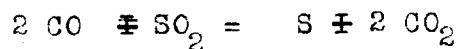
será posible, según la invención, transformar completamente el COS y CO contenidos en el gas saliente, por adición continua y uniforme de una cantidad de SO_2 que corresponda a su cantidad, durante el tratamiento catalítico ulterior del gas y reducir a su forma elemental todo el azufre contenido en la mezcla de gas y la adición, de acuerdo con la

185



144918

190 formula



195

En lugar de añadir el SO_2 , necesario para el tratamiento ulterior, el gas saliente del proceso de reducción antes de su introducción en la cámara destinada a su tratamiento ulterior, se podrá introducir, parcial o totalmente, también al mismo tiempo con éste gas pero en otros puntos de la cámara de tratamiento ulterior. Se podrá añadir el SO_2 como tal, por ejemplo, en la forma de gas primario que contenga SO_2 y que según uno de los procedimientos conocidos haya sido enriquecido, por ejemplo, en forma practicamente pura, a través de un proceso de absorción, o bien se añada en forma de un gas que contenga SO_2 , por ejemplo un gas resultante del proceso de tostar.

200

205

Aún cuando, la forma descrita, se podrán tratar también con éxito gases con escasa proporción de SO_2 por ejemplo, gases del proceso de tostar, será en general preferible emplear gases con una proporción más elevada de SO_2 , tal como resultan por enriquecimiento del contenido de SO_2 , en gases pobres en SO_2 , de acuerdo con procedimientos conocidos, o empleando también SO_2 , más o menos exento de gases extraños, tal como resulta ventajosamente de gases primarios, pobres en SO_2 , según los procedimientos de absorción, por ejemplo, descritos en las patentes alemanas 556 623, 606 447, 621 529, 623 018 y 645 879, que trabajan con mezclas de bases orgánicas, como toluidinas o xilidinas, con agua, como medio de absorción.

210

215

Al emplear mezclas de gases que aparte de anhídrido sulfuroso, contengan una cierta cantidad de oxígeno



220

por ejemplo, en forma de aire, o aire enriquecido en oxígeno, el calor producido por quemarse el oxígeno en la capa de carbón podrá ser suficiente para el mantenimiento de la temperatura de reacción. Al emplear gases que para ello no contengan la cantidad suficiente de oxígeno, así como sobre todo empleando anhídrido sulfuroso puro, habrá que tener cuidado de llevar por el gas el calor adicional necesario. Esto se podrá efectuar, precalentando el gas antes de su entrada en la cámara de reacción, de acuerdo con el calor necesario para el caso presente, por ejemplo,

225

mediante intercambio de calor con los gases salientes del proceso de reducción, o bien añadiendo oxígeno por ejemplo, en forma de aire, o de aire enriquecido en oxígeno, al gas antes de su entrada en el horno de reacción en tal cantidad, que se produzca la diferencia de calor mediante combustión de la cantidad de carbón que corresponda al volumen del oxígeno presente.

230

Eventualmente podrá conseguirse también mediante combinación simultánea de los dos métodos la provisión de calor necesario. En todo caso será la cantidad de calor gastado, procediendo de la combustión adicional de oxígeno, considerablemente más reducida al trabajar según la invención, que con los conocidos procedimientos encaminados principalmente a la oxidación del carbono a monóxido de carbono.

235

Poniendo en práctica la invención se podrá proceder por ejemplo, haciendo pasar, en un horno de cuba, por una capa de cok, carbón o similares de tal altura y longitud respectivamente, para que la composición del gas saliente no sufra la influencia de las variaciones periódicas.

240

Poniendo en práctica la invención se podrá proceder por ejemplo, haciendo pasar, en un horno de cuba, por una capa de cok, carbón o similares de tal altura y longitud respectivamente, para que la composición del gas saliente no sufra la influencia de las variaciones periódicas.

245



250

dicas inevitables durante el servicio, de la altura de la capa de carbón, y calentando previamente la capa de combustible a una temperatura suficiente para proceder a la reducción del SO_2 , por ejemplo, mediante calentamiento conocido, inyectando aire, una mezcla de gases que contenga anhídrido sulfuroso o SO_2 puro, con velocidad tan limitada que el gas saliente ya no contenga SO_2 y que la temperatura en el lugar donde sale el gas del carbón no exceda de $800^{\circ}C$. disponiendo lo preciso para que el mismo gas sea portador del calor adicional eventualmente necesario. En esta ocasión se ajusta en el gas saliente la relación $\frac{COS \mp CO}{CO_2}$ a un valor que depende de las demás condiciones de trabajo presentes en cada caso.

255

260

265

270

Se somete el gas saliente, que con objeto de un calentamiento previo del gas introducido podrá aún pasar por un dispositivo compensador de calor, eventualmente después de separar antes el azufre elemental que ya contenga el gas, o añadiendo constantemente la cantidad de SO_2 ajustada a la proporción uniforme de COS en el gas, a un tratamiento ulterior en presencia de un catalizador, como bauxita, por ejemplo, a temperaturas superiores a la temperatura de fusión del azufre, hasta alcanzar unos $700^{\circ}C$.

275

Como consecuencia de la composición siempre uniforme del gas, será innecesario, como fué preciso hacerlo en los procedimientos conocidos, arriba citados, en la adición subsiguiente del anhídrido sulfuroso o gases que lo contengan, preciso para la reacción con los productos secundarios de azufre y el monóxido de carbono contenido en el gas, contar con la necesidad molesta de tener que



280

ajustar inmediatamente la cantidad de SO_2 introducido a cada pequeña oscilación en la altura de la capa de carbón o en la composición del gas primario. Por el contrario será suficiente, después de ajustar una vez a la cantidad de SO_2 a introducir por unidad de tiempo, exacta o ventajosa, seguir introduciendo uniformemente la misma proporción, consiguiendo de esta forma una vigilancia extraordinariamente simplificada de la instalación y un resultado preciso, siempre uniforme.

285

290

Particularmente considerable y sorprendente es en este caso que la composición del gas saliente del proceso de reducción que se obtiene al trabajar según este método, no corresponda, como lo han demostrado los ensayos, al equilibrio determinado en el laboratorio para los límites de temperatura de la zona de combustión, empleando calefacción exterior.

295

El presente procedimiento tiene, en comparación con procedimientos conocidos, entre otras las siguientes ventajas:

300

Frente a los procedimientos que se ajustan principalmente a la reducción del oxígeno disponible hasta obtener dióxido de carbono, tiene la ventaja de un servicio cómodo y seguro, por la invariabilidad en la composición del gas que sale del horno de reducción, hasta en el caso de emplear un gas primario de una proporción variable de anhídrido sulfuroso, y por haber eliminado la necesidad de ajustar constantemente la cantidad de SO_2 introducido a la composición, variable en los procedimientos conocidos, del gas saliente del proceso de reducción.

305

310

Además, frente a los procedimientos que se ajustan principalmente a la reducción del oxígeno disponible



hasta obtener monóxido de carbono, tiene la ventaja de un consumo más reducido de calor, de menor consumo de carbón para la reacción y una reducción notable de la cantidad de productos secundarios de azufre indeseables.

315

Asimismo, frente a los procedimientos encaminados a dejar pasar el gas por la capa de combustible con tal velocidad que aún quede en el gas SO_2 , tiene la ventaja de reducir la cantidad de gas que atraviesa el generador, por no introducir el anhídrido sulfuroso hasta detrás de la cámara de reducción. Por el mismo motivo

320

tiene además la ventaja de disminuir la cantidad de polvo arrastrado por el gas saliente del horno de reducción, polvo que se extrae convenientemente del gas, antes de ser tratado ulteriormente sobre catalizadores. Asimismo

325

tiene la ventaja sobre procedimientos conocidos que trabajan con poca altura de la capa de combustible, que el combustible, por su mayor altura de capa, recibe un amplio recalentamiento antes de llegar a la zona de combustión propiamente dicho. De ello resulta una reducción corres-

330

pondiente de la temperatura del gas que sale de la cámara de reacción. Y esto por su parte permite prescindir de la necesidad de enfriar el gas antes de su tratamiento ulterior con catalizadores, que se lleva a cabo a una temperatura relativamente baja.

335

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania el 10 de Agosto de 1936, bajo el número M. 135. 402, se acoge a los beneficios del artículo 51 del Estatuto vigente sobre Propiedad Industrial.

====

=====

=====



=====

===== N O T A =====

=====

340 Los puntos de invención, propia y nueva, que se
presentan para que sean objeto de esta Patente de inven-
ción en España son los siguientes:

345 1º) - Un procedimiento para obtener azufre ele-
mental de anhídrido sulfuroso o gases que lo contienen,
mediante reacción a temperatura aumentada, con carbón, cok
u otra materia sólida que contenga carbono, caracterizado
por que se hace pasar SO_2 , o gases que contengan SO_2 , por
un horno que trabaja a modo de un generador, sin calefac-
ción exterior, a través de una capa de combustible de tal
350 longitud y altura, respectivamente, y a tal velocidad que
en el gas saliente ya no se encuentren practicamente anhí-
drido sulfuroso alguno libre, y cuya temperatura, medida
en el lugar de su salida del combustible, no alcance 800°
C. y porque se introduce después al gas saliente, de un modo
355 por sí conocido, la cantidad de anhídrido sulfuroso, neces-
aria para la transformación del azufre aún contenido en el
gas a su forma elemental, procediendo simultaneamente a la
oxidación del CO presente hasta obtener CO_2 , y del COS exis-
tente hasta obtener CO_2 y azufre elemental, sometiendo la
360 mezcla de gases que resulta a un tratamiento ulterior con
catalizadores, a una temperatura convenientemente por enci-
ma del punto de fusión del azufre, hasta alcanzar unos 700°
C.

365 2º) - Un procedimiento según lo reivindicado en el
punto 1º caracterizado por que con objeto de producir el ca-
lor adicional quizá aún preciso para llevar a cabo la reduc-
ción sin calefacción exterior de la cámara de reducción se



370

introduce simultaneamente con el anhídrido sulfuroso o gas que lo contiene y/o mezclado a este, oxígeno por ejemplo, en forma de aire, en el horno de reducción.

375

3º) - Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1º y 2º caracterizado por que se produce el calor adicional, tal vez necesario para llevar a cabo la reacción sin calefacción exterior de la cámara de reacción mediante precalentamiento del gas antes de su entrada en el horno reductor, preferentemente mediante compensación de calor con el gas saliente de proceso de reducción.

380

4º) - Un procedimiento para obtener el azufre elemental de anhídrido sulfuroso y gases que lo contienen.

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

385

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

San Sebastián a 20 MAR 1938

II Año Triunfal

P. A.

ALBERTO DE ELZABURU
Agente de la Propiedad Industrial

P.P.

O. de Elzaburu