

P. 866

"A. 1497"

151004

29



29 NOV. 1940

151004

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

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 METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, establecida en Bockenheimer Anlage
45, Frankfurt a. Main, Alemania, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA
MASA PURIFICADORA DE GAS."

-0-

Para separar el sulfhídrico de los gases
industriales, como los de coquización, etc., se em-
plean masas purificadoras que como componente esen-
cial contienen combinaciones de hierro, como hidróxi-

29/10



151004

5 dos, por ejemplo, limonita. Como masa purificadora
 de esta clase se conoce la llamada Masa Lux, obtenida de los residuos de la fabricación de aluminio y que por sus efectos es igual a la limonita natural. Como es sabido, la regeneración de la misma
 10 se hace bajo la acción del oxígeno atmosférico. Para regenerar la masa y habilitarla para nuevo empleo se ha intentado apelar a la extracción del azufre. Sin embargo, la masa extraída, no tiene las mismas propiedades absorbentes que la primitiva. Pero en general la masa usada se calcina, con
 15 lo cual queda un residuo sin valor, y sólo se puede aprovechar el gas de calcinación. Este inconveniente se evita con la masa purificadora del invento.

 Este tiene por objeto emplear y preparar
 20 óxido ferroso-férrico (Fe_3O_4) no concrecionado como masa purificadora, haciendo pasar minerales de hierro sulfurosos o combinaciones de hierro como piritas, residuos de tostación sulfurosos o sulfatos de hierro al grado de oxidación magnética, formando grumos del óxido ferroso-férrico no concrecionado y en forma de polvo así obtenido antes de emplearlo como masa purificadora, lo cual se hace
 25 adecuadamente añadiendo agua o similares. Por ejemplo, el Fe_3O_4 se obtiene en la descomposición de sulfatos de hierro con azufre elemental o sulfuro o por la reducción de óxido de hierro por sulfuro. Aquí se ha descubierto que se pueden reducir sulfatos ferrosos o férricos a temperatura relativa-

29 NOV



151004

mente baja, superior a 500° C, por ejemplo ventajosa-
 35 samente entre 600 y 700° C con cantidades de azu-
 fre elemental o sulfuro tan pequeñas, que además de
 bióxido sulfúrico puro se produzca exclusivamente
 Fe_3O_4 , o sea que la transformación se realice, por
 ejemplo, según la igualdad:

40



o bien $8 \text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} \mp \text{FeS}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 \mp 10 \text{SO}_2 \mp 8x\text{H}_2\text{O}$
 y no según la igualdad:



El óxido férrico-férrico en polvo y no concrecionado
 45 así obtenido constituye, a consecuencia de sus propie-
 dades de gran actividad, un excelente medio de absor-
 ción del sulfhídrico.

El procedimiento se realiza a temperatu-
 ras superiores a 500° C, y especialmente entre 600°
 50 y 700° C. Con ello queda excluida la producción de
 SO_3 . Como productos de reacción aparecen esencial-
 mente SO_2 y Fe_3O_4 . Ya por esto se distingue el pro-
 cedimiento de los que se han dado a conocer hasta
 ahora.

55

Prácticamente, después de preparar la
 mezcla empleando por analogía la fórmula anterior,
 se calienta directa o indirectamente, pudiendo el
 calentamiento directo tener lugar únicamente con
 los gases químicamente neutros que no toman parte
 60 en la reacción.

Es especialmente ventajoso el calentam-



29

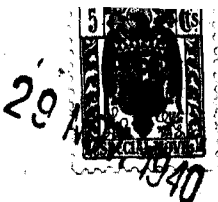
151004

65
70
75
80
85
90

miento indirecto empleando un horno tubular giratorio de mufla u horno de pozo, cuidando en su caso, por dispositivos adecuados, de la agitación del material y del correspondiente intercambio de calor. En esta forma de ejecución, se obtiene, como ventaja esencial, que el SO_2 que se produce se separe en forma de bióxido sulfúrico al 100%, o por lo menos sólo esté diluido en vapor de agua fácil de condensar. El bióxido sulfúrico concentrado puede elaborarse, para formar mesohidrato o SO_2 líquido o azufre elemental, desde el punto de vista técnico y económico mucho más sencillamente que por los procedimientos conocidos con gases de concentración considerablemente menor, o los que contienen como componente secundario el SO_3 .

Ejemplo.

425 kg. de $FeSO_4 \cdot H_2O$ se calentaron con 39 kg. de pirita en una mufla a $650^\circ C$. Los gases producidos se enfriaron en una torre de lavado tratándolos directamente con agua. El gas obtenido era SO_2 casi puro. El residuo, de color negro profundo, alcanzó a 222 kg. y sólo contenía 1,9% de azufre, de manera que el rendimiento de éste fué de 97% aproximadamente. Igualmente adecuado es un Fe_2O_3 , obtenido, por ejemplo, calentando sustancias que contengan óxido férrico en presencia de sulfuros como residuos de combustión de pirita o minerales de hierro en condiciones no oxidantes a temperaturas superiores a $430^\circ C$, adecuadamente entre 600 y $1000^\circ C$. Estos residuos de combustión con óxido ferrico con-



151004

95 tienen todavía, según se ha descubierto, tal cantidad de sulfuro que por calentamiento en una atmósfera de gas inerte o por calentamiento indirecto, con exclusión de aire, o sea en condiciones no oxidantes, se realiza una transformación sin residuo en Fe_3O_4 junto a SO_2 . Por consiguiente desde el punto de vista de la obtención de la masa del invento, estos residuos de combustión, después de la calcinación habitual, se calientan, sin más adiciones, 100 ventajosamente en el mismo horno, en condiciones no oxidantes, a temperaturas superiores a $430^{\circ} C$ y con preferencia de 600 a $1000^{\circ} C$.

105 El siguiente ejemplo puede explicar más detalladamente el procedimiento del invento.

Ejemplo 2.

Una pirrotina de la siguiente composición:

	S	=	38,16%
	Fe	=	43,01%
110	SiO_2	=	15,45%
	Al_2O_3	=	4,50%

se calcinó para desazufrarlo en el horno tubular giratorio primeramente en la forma conocida. El residuo contenía aún 1,69% de sulfuro y 52% de Fe. Este residuo se siguió calentando sin adiciones en el horno giratorio en una atmósfera neutra a $650-850^{\circ} C$ y luego se enfrió en atmósfera neutra. El producto, 115 de color casi negro, contenía aún 0,52% de sulfuro. En el producto obtenido 95,1% del contenido total de hierro era magnético y se componía por tanto de 120



294

151004

Fe_3O_4 . La calcinación y la transformación del óxido
férico sulfuroso producido por la calcinación se
realizan ventajosamente una tras otra en el mismo
horno, por ejemplo en hornos de varios hogares u
125 hornos tubulares giratorios. Entonces, la primera
parte de estos hornos se hace funcionar en la for-
ma conocida, como, por ejemplo, los hornos de cal-
cinación de construcción Lurgi, esto es, hornos gi-
ratorios provistos en su perímetro de varios que-
130 madores, al paso que en la última parte del horno
se realiza la transformación por el procedimiento
del invento. Entonces puede utilizarse para la
transformación el alto contenido de calor del ma-
terial calcinado caliente, de manera que el pro-
135 cedimiento es especialmente favorable desde el
punto de vista del ahorro de calor. Entonces en
muchos casos ya no es necesario un calentamiento
especial de la zona de transformación, aunque no
está de más disponer también en dicha zona quemadores
140 que se hacen funcionar en atmósfera neutra
o débilmente reductora, o superficies de calenta-
miento.

Para poder aplicar como masa purifi-
cadora de gas el grado de óxido de hierro Fe_3O_4
145 magnético producido en la forma descrita, según
otra característica del invento, se le da la for-
ma de grumos, por ejemplo añadiendo agua en la
proporción aproximada de 3 : 1, para lo cual, por

29



151004

lo demás, pueden emplearse todos los procedimientos
 150 y aparatos, adecuados al efecto, de la técnica del
 cemento. Esta masa purificadora agrumada según el
 invento tiene una permeabilidad a los gases por lo
 menos tan grande, como la de las masas purificado-
 ras conocidas, y en parte aún mejor. También desde el
 155 punto de vista químico, se ha comprobado por medio de
 ensayos su superioridad con respecto a las masas puri-
 ficadoras conocidas. Así la masa de óxido ferroso-
 férrico del invento con 30% de contenido de agua se
 cargó con 37,5% de azufre, al paso que una mezcla de
 160 masa Lux y limonita, en igualdad de circunstancias de
 ensayo, sólo se cargó con 29,2% de azufre. Las condi-
 ciones de ensayo se ajustaron al procedimiento descri-
 to en la obra "Brennstoffchemie", 1932, pag. 201/221,
 en el cual las temperaturas para la carga y la regenera-
 165 ción, se mantuvieron constantemente por refrigera-
 ción a 20 y 40° C respectivamente. Para juzgar la per-
 meabilidad al gas se midió la resistencia de las dos
 masas en las torres de absorción y se comprobó que
 era la siguiente:

	En la masa del invento Fe_2O_3	En la masa Lux y limonita.
170 Antes de la primera carga	2 mm agua	2 mm agua
Después de la id. "	2 " "	3 " "
175 Después de la primera re- generación	3 " "	5 " "
Id. de la segunda id.	3 " "	6 " "
Id. de la tercera carga	3 " "	10 " "
Id. de la tercera rege- neración	3 " "	10 " "



151004

180

185

190

195

200

205

Para emplear de nuevo la masa purifi-
cadora del invento, se calcina primeramente el con-
tenido de azufre en la forma ya conocida. Para ello
la masa se calienta adecuadamente en el mismo proce-
so de trabajo, por ejemplo en un horno tubular gi-
ratorio, cuya atmósfera oxidante se neutraliza, a
600-1000° C, y se enfría en la atmósfera neutra.
Con ello el sulfuro que en la calcinación preceden-
te no se ha podido separar por completo, se trans-
forma de nuevo, como se vió posteriormente, con el
óxido férrico formado, en Fe_3O_4 . Es sorprendente
que el contenido residual de 2-3% aproximadamente
de sulfuro en la masa purificadora calcinada del
invento, es suficiente para mantener en el produc-
to final un óxido de hierro magnético superior al
95%. Por consiguiente, por este procedimiento se
economizan las ya conocidas adiciones de sulfuro.

Incluso después de emplear repetidas
veces la masa purificadora del invento, su activi-
dad más bien resulta favorecida que perjudicada.
Así, después del segundo empleo, se vió una admi-
sión de azufre de 43,8%, que después del tercero
fué de 48,8% y después del cuarto de 54,1%.

- O - N O T A - O -

Los puntos de invención propia y nueva
que se presentan para que sean objeto de esta Paten-



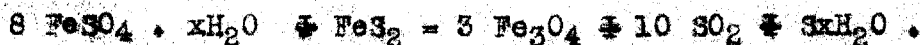
151004

te de invención, por VEINTE años, son los siguientes:

210 1.º.- Un procedimiento para preparar una masa purificadora de gas, caracterizado porque se convierten minerales de hierro sulfurosos o combinaciones de hierro como piritas, residuos de calcinación sulfurosos o sulfatos de hierro en el grado de oxidación magnético Fe_3O_4 , y el óxido ferroso-férrico no concrecionado y en forma de polvo así obtenido se reduce a grumos, adecuadamente por adición de 215 agua o similares, antes de emplearlo como masa purificadora.

220 2.º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1.º, caracterizado porque los minerales, después de la calcinación, se calientan sin más adiciones, ventajosamente en el mismo horno, en condiciones no oxidantes, a temperaturas superiores a $430^{\circ} C$, y con preferencia $600-1000^{\circ} C$.

225 3.º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1.º, caracterizado porque la descomposición de los sulfatos con azufre elemental, sulfuro o ambos, se realiza a temperaturas relativamente bajas entre 600 y $700^{\circ} C$ aproximadamente y con adiciones sulfurosas tan pequeñas -ventajosamente con calentamiento indirecto-, que en su caso 230 al lado de vapor de agua se producen exclusivamente óxido ferroso-férrico y dióxido sulfúrico, por ejemplo, según la ecuación:





29/11
151004

235

4^o.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1^o, caracterizado porque sustancias que contienen óxido férrico como residuos de calcinación de pirita o minerales de hierro se transforman con sulfuros, según reacciones ya conocidas, en SO_2 y Fe_3O_4 .

240

5^o.- Un procedimiento para regenerar la masa purificadora obtenida y empleada según los puntos 1^o a 4^o, caracterizado porque se calcina en la forma conocida, luego se calienta, ventajosamente en el mismo horno, en atmósfera neutra a temperaturas de 600-1000^o C, y luego se enfría.

245

6^o.- Un procedimiento para preparar una masa purificadora de gas.

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

250

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

Madrid, 29 NOV. 1940

P. A.
Alberto de Elizaburu
Per. Prop.