

PATENTE DE INVENCION

Hoe 7609

154946

154946



MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la obtención simultánea de azufre y anhídrido sulfuroso, partiendo de piritas".

Solicitantes: I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,  
domiciliados en Frankfurt a/Main, Alemania.

De los muchos procedimientos que en el transcurso de las últimas décadas se han propuesto para la obtención de azufre, partiendo de piritas de hierro, solamente lograron importancia técnica, aquellos en los que se aplicó adicionalmente una fuente de calor, como por ejemplo carbón o cok. Sin embargo, de todos estos procedimientos, solo el método llamado Orkla llegó a adquirir gran importancia técnica, pues todos los demás fracasaron por sus inconvenientes económicos.

5. El procedimiento Orkla, que encierra importancia técnica, solo puede realizarse con ventajas económicas, si se tratan piritas de cobre, puesto que en este caso se obtiene sulfuro de cobre, mientras que el hierro se convierte en escoria.

10. El presente invento se refiere a un procedimiento



para la obtención simultánea de azufre y anhídrido sulfuroso, partiendo de pirritas, por suerte, y ofrece la ventaja de la elaboración rentable, incluso de pirritas de hierro, pobres o exentas de cobre. Las reacciones químicas

20. 1.  $FeS_2 = FeS + S$ ,  
2.  $2 FeS + 7 O = Fe_2O_3 + 2 SO_2$

en que se funda la presente invención, ya son conocidas.

- También se ha propuesto ya el aprovechamiento de estas reacciones para la obtención de azufre en el sentido de expulsar primero el azufre, obteniendo después el anhídrido sulfuroso por oxidación del monosulfuro. Para este método de trabajo, se propuso tanto el horno Herreshof, como el empleo de retortas de arcilla o también la utilización de murallas en hornos de varios pisos para la destilación del azufre.
- 25.
- 30.

No obstante, ninguno de los procedimientos hasta ahora conocidos adquirió importancia económica, porque los sistemas de hornos elegidos para la realización del procedimiento, solo podían hacer frente a las dificultades que se presentan, de una manera insuficiente o demasiado complicada. La dificultad principal consiste en impedir la concreción del monosulfuro de hierro que se forma en la fase intermedia.

35.

- Según el invento, la obtención simultánea de azufre y anhídrido sulfuroso puede lograrse técnicamente, efectuando la reacción en un horno de tubo giratorio, con suficiente movimiento de la fase fija y adición adecuada de aire y gas refrigerante. Al menos la parte superior de la cabeza de este horno, ha de estar herméticamente cerrada, para impedir la entrada del aire exterior.
- 40.
- 45.

El aire de combustión ha de entrar en el horno, de modo que quede repartido por toda la longitud del mismo. Los gases que se mezclarán con destino a la refrigeración estarán constituidos, convenientemente, por anhídrido sulfuroso o mezclas de anhídrido sulfuroso y nitrógeno,

50.

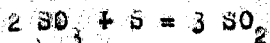


- tal como se presentan aproximadamente en forma de los gases de tueste, libres de oxígeno y liberados ampliamente del azufre. Para la empaquetadura de los extremos de la cabeza de los hornos de tubos giratorios, se han propuesto recientemente diversos sistemas de construcción y también se conoce ya la distribución del aire de combustión por toda la longitud del horno; frente a estos hechos, la novedad de la presente invención consiste en que deliberadamente se renuncia a la total destilación de las cantidades teóricas del azufre elemental, en favor de un sistema de trabajo más sencillo y rentable, y que para la mejor refrigeración, al aire de combustión se le mezcla anhídrido sulfuroso o mezclas de anhídrido sulfuroso y nitrógeno.
- La forma y longitud del horno, así como el modo de efectuar la reacción contribuyen adecuadamente a que del azufre total de las piritas se obtenga aproximadamente  $1/3$  en forma de azufre y el resto como anhídrido sulfuroso. El anhídrido sulfuroso puede oxidarse en forma conocida para obtener anhídrido sulfúrico o convertirse en oleum o ácido sulfúrico de la concentración deseada, o también obtenerlo como tal en forma gaseosa o líquida.
- La pirita se introduce, con regularidad y sin aspiración de aire, por la cabeza del horno de tubos giratorios. Los gases de la reacción salen convenientemente de la cabeza hermética del horno, a través de un cierre de inmersión, para ser liberados de polvo. El mejor modo de efectuar la eliminación de polvo es el método eléctrico. Si el aire de combustión necesario estaba ya antes libre de toda humedad, a continuación de la eliminación de polvo, el azufre se separa por refrigeración directa o indirectamente y se precipita eléctricamente. Los inicios eventualmente existentes de gas sulfhídrico se convierten en azufre o anhídrido sulfuroso por medio de un catalizador de carbón activo, aspirando, eventualmente, pequeñas cantidades de aire. A continuación, los gases de la reacción se



refrigeran de modo conocido para su desarsenicación, se lavan y se purifican en una cámara eléctrica para conducirlos después ya secos, a catalizadores de tipo conocido, con el fin de obtener anhídrido sulfúrico. El gas de refrigeración es conveniente derivarlo detrás del catalizador de carbón activo. Si se trabaja con materiales iniciales en estado húmedo, será preciso intercalar detrás de la eliminación eléctrica de polvo otro catalizador, (por ejemplo bauxita); en los demás detalles, el sistema de trabajo queda invariable.

El tratamiento subsiguiente de los gases de tueste, exentos de azufre, no se limita a la obtención de anhídrido sulfúrico. Por ejemplo, puede obtenerse también anhídrido sulfuroso al 100%. Para ello, los gases de tueste de alto porcentaje pueden comprimirse con aproximadamente 15% volumétricos de  $SO_2$ , obteniéndose un rendimiento económico de anhídrido sulfuroso líquido al 100%. Si el procedimiento se desarrolla de modo que del azufre total de la pirita se obtiene  $1/3$  en forma de azufre y los restantes  $2/3$  como anhídrido sulfuroso en forma de gas de tueste con unos 15% volumétricos de  $SO_2$ , este último podrá transformarse en oleum de por ejemplo 35% de  $SO_3$  libre, en el que se introduce el azufre obtenido al principio, de modo que se obtiene en forma conocida,  $SO_2$  al 100% con arreglo a la ecuación:



Así pues, según el procedimiento de la presente invención, partiendo de pirita y aire puede obtenerse anhídrido sulfuroso puro, sin temor a ninguna clase de productos secundarios perturbadores, ni pérdidas de disolventes.

Parece lógico que la expulsión del azufre hubiera podido combinarse con la oxidación del monosulfuro de tal modo, que ambas reacciones se realizarán en dos aparatos separados. Al emplear por ejemplo dos hornos de tubos giratorios, en el primer horno podría expulsarse el azufre



454846

- 5 -

- y en el segundo testarse el monoculuro, utilizándose los gases calientes del tueste exentos de oxígeno del segundo horno de tubo giratorio, para calentar el primero. Sin embargo, este sistema de trabajo presenta el inconveniente de que el empleo de dos hornos giratorios encarece y complica la instalación y el funcionamiento, en comparación con un solo horno giratorio. Prescindiendo de la simplificación el empleo de un solo horno de tubo giratorio según la presente invención ofrece también la ventaja de que eventualmente y en todo momento, puede transformarse el procedimiento para el tueste, sin obtención de azufre, operación que puede realizarse sin ninguna clase de modificación de las máquinas, sino solamente por el sistema de conducción del gas. Per otra parte, el nuevo procedimiento ofrece la ventaja de que de este modo se evita con seguridad espacial la concreción del monosulfuro, particularmente si el horno de tubo giratorio vá provisto, en forma conocida, de bordes de contención, inversores, etc. Mediante la variación de la velocidad de giro, etc., puede regularse también ampliamente la circulación de la carga. En el caso de montar bordes de contención, inversores, etc., estos se disponen convenientemente de tal modo y su tamaño será tal que en la parte superior del horno la carga a tratar circule con mayor velocidad que en la parte inferior. De este modo se evita en este lugar un calentamiento excesivo. Con el mismo fin puede también resultar conveniente que el anhídrido sulfuroso, o la mezcla de anhídrido sulfuroso y nitrógeno, no se mezclen al aire de combustión uniformemente sobre toda la longitud del horno, sino se introduzcan en el tubo del horno, preferentemente en la zona de la combustión principal.

Para la eliminación del azufre por destilación es preciso emplear temperaturas entre los 650 y 800° C. Toda clase de piritas tiene su zona óptima de temperatura para la eliminación del azufre por disociación; por ejemplo, para la pirita de Meggen la temperatura más favorable





- inconveniente de la formación de gas sulfhídrico, no es necesario evitar la entrada de humedad; incluso es posible en este caso soplar para la refrigeración vapor de agua en el horno. Si de esta manera: al emplear aire húmedo y/o pirita húmeda
195. o por la inyección de vapor de agua, se forma gas sulfhídrico en cantidad considerable, éste puede oxidarse, por medio de catalizadores y en forma conocida, formando azufre o anhídrido sulfuroso, agregando eventualmente al gas de la reacción también oxígeno o aire.
200. Para mejor explicación del sistema de trabajo según el invento, en la figura I se ha agregado una representación esquemática del procedimiento; la figura II muestra la introducción del aire de combustión y del gas de tueste, necesario para la refrigeración, a través de las paredes del
205. horno de tubos rotatorios.
- La pirita completamente seca, pasa por una balanza de dosificación 1, hacia el horno de tubos giratorios 2, prevaleciendo en el extremo superior de la cabeza la destilación del azufre, mientras que solo se tuesta en los dos tercios
210. inferiores. El horno de tubos giratorios está provisto de toberas 3, a las que, según indica la fig. 2, conducen tuberías 4, para el aire y 5 para el gas refrigerante. 6 son mirillas para observar el interior del horno. La mampostería 7 del horno giratorio tiene el espesor corriente de 20 - 30 cm.
215. según el tamaño del horno. Para mayor claridad, no están dibujados en el tubo giratorio los bordes de contención y los inversores; se disponen convenientemente de tal modo que en el lado de admisión del horno acumulen menos carga circulante que en el extremo inferior. Particularmente
220. el extremo superior 8 del horno está cerrado herméticamente; sin embargo, es también conveniente que la cabeza 9 del horno tenga cierre hermético. En la cabeza 8 del horno se conduce también gas de tueste exento de oxígeno y de vapor de agua, hacia la tubería 5 del gas refrigerante; en la otra cabeza del
225. horno se conduce aire, secado por medio de ácido sulfúrico,



hacia la tubería 4; este aire proviene del secador 11 de aire, pasando por la tubería 10. En este secador 11, significa 12 una tubería de admisión para el ácido sulfúrico fresco, concentrado y 13 una salida para el ácido gastado, 230. 14 es un ventilador para la impulsión del aire.

Los gases de la reacción que salen por la cabeza 8 del horno, pasan por el cierre de inmersión 8a al separador de polvo 15, después a la cámara eléctrica de purificación 16 y finalmente al refrigerador 17, en el que por la 235. inyección de agua pulverizada o de ácido residual diluido, a 250° C. se refrigeran hasta unos 130 - 140° C. Aquí se separan unos 2/3 del azufre, el resto queda eliminado electrostáticamente de la corriente de gas en el separador 18 instalado a continuación. Los indicios de gas sulfhídrico se 240. transforman en la vasija 20 y por medio de carbón activo, en azufre o anhídrido sulfuroso, después de haber aspirado por 19 pequeñas cantidades de aire. En una columna 21 de cuerpos de relleno, rociada con ácido residual, se refrigera a unos 30° C., lavándose simultáneamente el gas. En la purificación 245. eléctrica 22 del gas, dispuesta a continuación, se extraen los últimos restos de arsénico. Después del secado por medio de ácido sulfúrico concentrado en el secador 23 y después de haber recogido en el recolector eléctrico 24 las gotas del ácido de desecación eventualmente arrastradas, se impelen 250. los gases, por medio de un ventilador 25 hacia los catalizadores 27 para su transformación en anhídrido sulfuroso y anhídrido sulfúrico. El aire de combustión necesario para esto, se aspira por 26 antes del secado. Una parte del anhídrido sulfuroso o de la mezcla del anhídrido sulfuroso y nitrógeno, 255. así secados, en lugar de ser llevada a los catalizadores, puede volver a conducirse a la cabeza 8 del horno, llevándola desde ésta para los efectos de refrigeración; como es natural, en este caso, en 26 no se adiciona aire.

Si la pirita, el aire de tueste y el gas de 260. refrigeración no se secan antes de su entrada en el horno de



265. tubos giratorios, para la combustión del gas sulfúrico formado en el horno, se conduce el gas de tueste procedente de la cámara de purificación eléctrica 16, primeramente al horno 28 de catalizadores, de bauxita, donde el gas sulfúrico entrará en reacción con el anhídrido sulfuroso según la ecuación:



270. El horno de catalizador, de bauxita, consta de dos partes 29 y 30 con un refrigerador de tubos, intercalados 31. Las temperaturas alcanzan en la parte superior 350-300° C. y en la segunda parte unos 250°. La reacción del gas sulfúrico en los catalizadores de bauxita resulta en un 95-98% del valor teórico.

N O T A

275. Describa suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no altere su principio fundamental. También se hace constar

280. que dicho invento corresponde a una patente presentada en Alemania con fecha 5 de Noviembre de 1940, bajo el nº I 68 179 IVb/12 i, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que

285. se solicita patente de invención, por veinte años en España: "Procedimiento para la obtención simultánea de azufre y anhídrido sulfuroso, partiendo de piritas"; caracterizándose por lo siguiente:

290. 1º.- Procedimiento para la obtención simultánea de azufre y anhídrido sulfuroso, partiendo de piritas, caracterizado porque en un horno de tubos giratorios, que por lo menos en la parte superior de la cabeza está herméticamente cerrado hacia el aire exterior, se destila solamente una parte del azufre de polisulfuros y el azufre

295. restante se tuesta para formar anhídrido sulfuroso y porque,



154946

- 10 -

300. para conseguir las condiciones óptimas de temperatura sobre toda la longitud del horno giratorio, además de aire se introducen gases refrigerantes, con preferencia los gases de tueste, exentos de oxígeno y liberados ampliamente de azufre, que se obtienen en el procedimiento.

29.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los gases refrigerantes se introducen en el horno de tubos giratorios esencialmente por la zona de la combustión principal.

305. 30.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se montan en el horno bordes de contención, inversores, etc., eligiéndose su disposición y tamaño de modo que en la parte superior del horno circule la carga con más velocidad y con menor espesor de capa que en la parte inferior.

310. 42.- Procedimiento, según reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque para evitar la presencia de gas sulfhídrico, tanto la pirita como los gases de la reacción se someten a un secado previo que se realiza en forma conocida.

315. 52.- Procedimiento según reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en el caso de emplear piritas húmedas y/o gases húmedos de reacción, el gas sulfhídrico se oxida, por medio de catalizadores dispuestos a continuación y de forma conocida, en azufre y anhídrido sulfuroso, para cuyo fin se mezclan eventualmente al gas de la reacción, oxígeno o aire, después de haber abandonado el horno.

320. 62.- Procedimiento, según reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la forma y la longitud del horno se eligen y la reacción se efectúa de tal modo, que del azufre total de la pirita,  $1/3$  se obtiene como azufre elemental y el resto como anhídrido sulfuroso.

325. 72.- Procedimiento, según reivindicación 6, caracterizado porque el anhídrido sulfuroso se convierte en óxido, obteniéndose de él anhídrido sulfuroso puro si se le mezcla con el azufre anteriormente obtenido.

330.



54946

"Procedimiento para la obtención de azufre y anhídrido sulfuroso, partiendo de piritas"; según queda substancialmente descrito en la presente memoria, e ilustrado en el conjunto dibujo.

337. Esta memoria consta de once hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 4 de Noviembre de 1941.

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft.

Por Poder de J. GÓMEZ ACEBO

6

154946

HAMBURG

Fig. 1

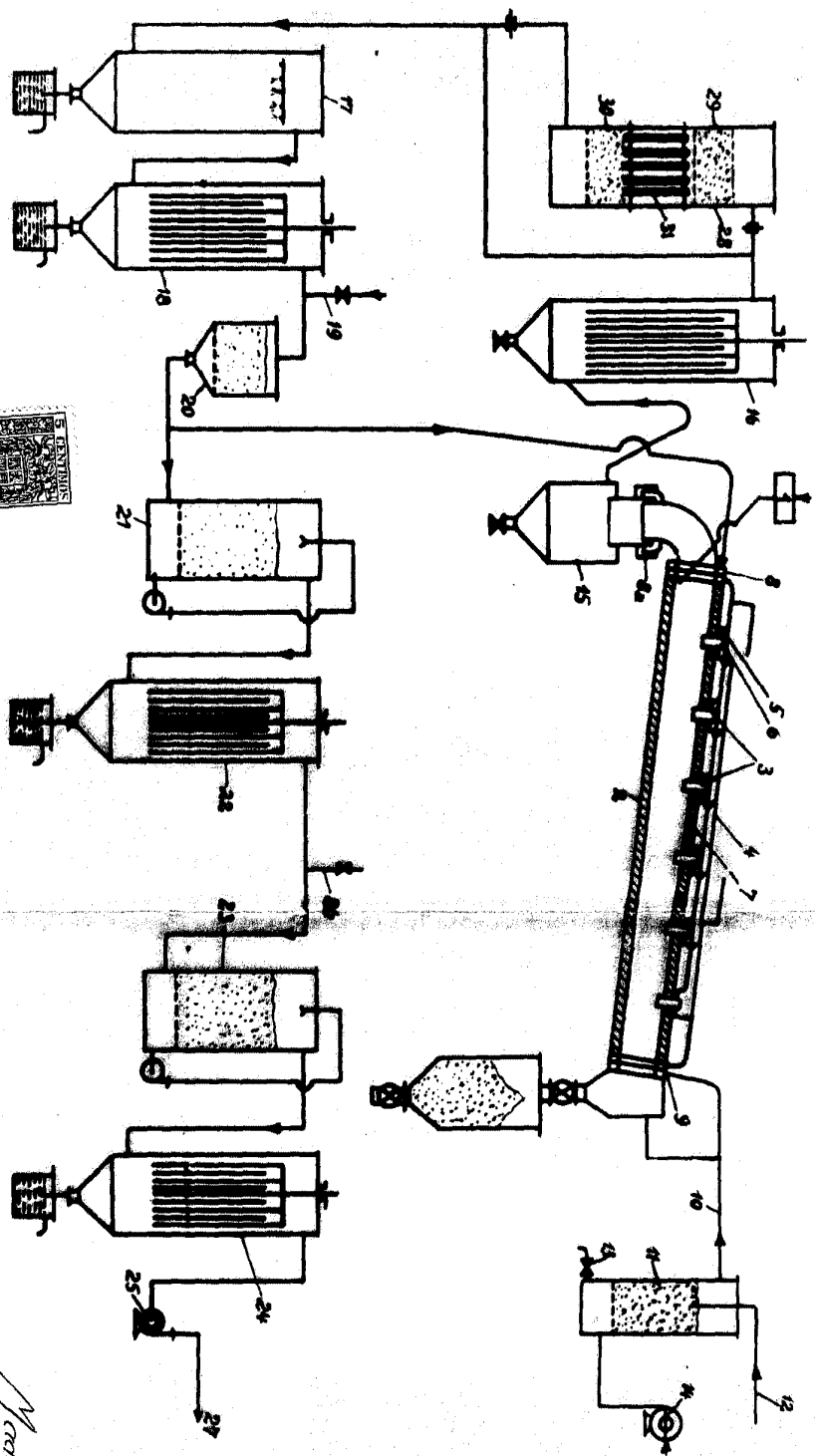
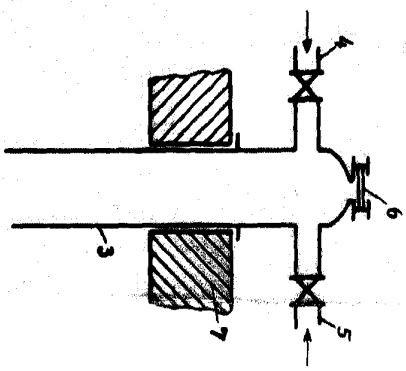


Fig. 2



Madrid, 4 Nov 1941

A handwritten signature or mark, possibly of the inventor or a representative of the company.