

194593



194593

EB. =

M E M O R I A

D E S C R I P T I V A

para una patente de Invención, por veinte años, por: " Procedimien_
to para purificar los gases de desecho de las fábricas de viscosa "
a favor de la r.s. Phrix - Werke Aktiengesellschaft; residente en
Hamburg 36 (Alemania) Esplanade 36 A. -

En la fabricación de sustancias artificiales por el método
de la viscosa, especialmente en la obtención de seda artificial,
lana de celulosa, películas, cintas y similares, no han faltado
ensayos para purificar o hacer inofensivos los gases de desecho
5 venenosos y malolientes producidos en la fabricación y que princi_
palmente contienen ácido sulfhídrico y sulfuro de carbono, lo mis_
mo que otras combinaciones de azufre, por ejemplo mecaptanes. Por
ejemplo se ha intentado recoger dichos gases por lavado con lejía
de sosa cáustica. Prescindiendo de que con las neblinas de agua
10 que se forman escapan al exterior grandes cantidades de las combi_
naciones de azufre, no se resuelve con ello el problema, ya que
la lejía originada de sulfuro sódico no puede trabajarse sin que



moleste el olor. Se ha intentado también oxidar con cloro los gases de desecho, lo mismo que también se ha dispuesto lavar dichos gases con disoluciones de arsenito y otros métodos similares. La dificultad principal de todos estos métodos se encuentra en las enormes cantidades de gas que hay que trabajar, las cuales hacen necesario instalar grandes dispositivos purificadores y por ello ponen en tela de juicio la economía de todos estos procedimientos. Como última salida solo queda en general la combustión de dichos gases en el hogar de la caldera, con lo cual el contenido de gases de la chimenea aumenta de modo inconveniente en ácido sulfuroso. Pero la purificación o supresión de la toxicidad de los gases de desecho no solo es una cuestión de eliminar las molestias debidas al olor, sino que por su elevada toxicidad, especialmente del ácido sulfhídrico, que aún en concentraciones muy pequeñas al actuar permanentemente produce perturbaciones graves en la salud, especialmente enfermedades en los ojos, constituye una necesidad imprescindible.

En la purificación de gases en los hornos de coque, en los que también, como es sabido, los gases contienen combinaciones de azufre -como ácido sulfhídrico- es sabido que los gases se ponen en contacto con masas purificadoras que contienen hidrato férrico. La posibilidad de aplicar este procedimiento en la industria de la viscosa pareció desde el principio sin fundamento. Primeramente en la purificación del gas de las coquerías solo pueden emplearse velocidades de corriente de unos 0,4 hasta cuando más unos 0,8 cm., por segundo. Esto, dadas las condiciones de la industria de la viscosa, en la que se producen por hora miles de metros cúbicos de gases de desecho, se necesitaría construir instalaciones purificadoras tan grandes, que la economía de tal medida no se podía señalar de antemano. Además, con los purifi



5 cadores ordinarios de las fábricas de coque, atendiendo a las con-
diciones de pureza que se deben imponer al gas, sería necesario
renovar frecuentemente la masa purificadora. Pero esta renovación
frecuente de la masa purificadora en las instalaciones de la in-
dustria de la viscosa queda también excluida técnicamente por
motivo de economía, atendiendo a las grandes cantidades de gas que
hay que trabajar.

10 Ahora bien, contra todo lo que se podría esperar, se ha
descubierto de modo sorprendente que los gases de desecho de las
fábricas de viscosa, al atravesar por las masas conocidas conte-
niendo hidrato férrico, reaccionan con una velocidad hasta ahora
no observada. Esto evidentemente debe atribuirse principalmente
al elevado exceso de O_2 de estos gases respecto al contenido en
 H_2S , gracias a lo cual para las combinaciones de azufre se dis-
pone de cantidades de oxígeno que superan considerablemente a
15 las cantidades necesarias para transformar las combinaciones de
azufre en azufre elemental. Evidentemente por este motivo las
combinaciones de azufre absorbidas por las masas purificadoras
se transforman en el nuevo procedimiento rápidamente en azufre
20 elemental, de suerte que la superficie activa de la masa de con-
tacto queda libre para fijar nuevas combinaciones de azufre y
puede comenzar de nuevo el proceso. Mediante ensayos prácticos
se ha comprobado que la masa purificadora puede enriquecerse de
azufre hasta el 60 % y más, sin que se compruebe ninguna disminu-
25 ción en el rendimiento de la purificación. Aquí evidentemente,
otro punto importante desempeña un papel decisivo.

30 Los gases de los hornos de coque contienen cantidades
considerables de combinaciones extrañas, especialmente polvo y
aceite, las cuales aislan la superficie de la masa purificadora
después de un servicio relativamente breve e impiden que las por-



ciones existentes en el interior de dicha masa puedan actuar en absoluto. En el procedimiento según el invento la superficie activa de las masas purificadoras permanece prácticamente limpia durante todo el servicio por faltar las indicadas partículas de polvo y aceite, y el azufre que se forma, penetra uniformemente en la capa más profunda de las masas. Por esto la superficie de la masa purificadora permanece siempre preparada en sentido químico para el ataque.

Ciertamente que en la purificación de los gases de los hornos de coque se ha intentado ya también el lograr por adición de pequeñas cantidades de oxígeno un cierto contenido de este elemento en los gases a purificar y por ello una regeneración de la masa y una transformación de las combinaciones de azufre fijadas en azufre elemental. Pero en esto se limitaban a agregar cantidades relativamente pequeñas de aire o de oxígeno a los gases que se habían de purificar, pues en ningún caso debía alcanzarse el límite de explosión de la mezcla gaseosa. Además por esta adición de aire a los gases no se suprimían las obturaciones superficiales de la masa purificadora.

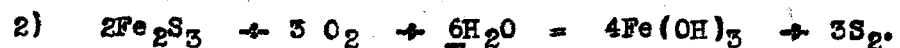
Por el contrario, en el nuevo procedimiento se trabaja con cantidades de aire o de oxígeno situadas muy por encima del límite de explosión, de suerte que a este respecto nada hay que temer.

Además se ha comprobado que en el nuevo método la fijación de las combinaciones de azufre por la masa purificadora tiene lugar con una velocidad considerablemente mayor de la que hasta ahora se tenía por posible fundándose en las experiencias de los hornos de coque. Las velocidades del gas en el nuevo procedimiento pueden sin perjuicio elevarse por lo menos al doble de las velocidades tenidas antes por permisibles para la corriente,



o sea por lo menos a 1,5 hasta 2 cm., por segundo, sin que por ello sufra nada la perfección completa de la purificación. Gracias a este hecho se ha conseguido por vez primera reducir las dimensiones de las instalaciones purificadoras de gas respecto a las anteriores a mucho menos de la mitad, de suerte que ahora por vez primera se ha hecho práctico este procedimiento bajo el punto de vista técnico y económico. Según el invento los gases de escape de las fábricas de viscosa, especialmente los originados directamente en los puestos de hilatura, aunque también en los desprendidos en el tratamiento ulterior de los hilos, lo mismo que el aire de las cámaras de trabajo, se conducen en corriente continua a través de masas purificadoras, que principalmente se componen de masas conteniendo hidrato férrico, aplicando velocidades de corriente de por lo menos 1,5 cm., por segundo, preferentemente superiores. El proceso puede continuarse hasta una gran riqueza de azufre en la masa purificadora, lo que lleva consigo la ulterior ventaja de que en la extracción de las masas purificadoras se obtiene el azufre con gran pureza, en forma ya adecuada para la venta.

Este procedimiento permite practicarse con especiales ventajas cuando la reacción entre el ácido sulfhídrico y el mineral de hierro se realiza en la zona alcalina. Entonces el hidróxido férrico con el ácido sulfhídrico se transforma en sulfuro férrico y agua y el sulfuro férrico originado vuelve a transformarse en hidróxido férrico gracias al oxígeno existente en los gases y al agua presente, formándose azufre elemental. Se tiene por consiguiente un proceso cíclico que marcha según las siguientes ecuaciones:





En la zona neutra o ácida la marcha de la reacción es dis-
tinta, pues al principio del hidróxido férrico se forma sulfuro
ferroso, azufre y agua y la regeneración del hidróxido férrico
tiene lugar en dos etapas. En efecto, del sulfuro ferroso mediante
5 oxígeno y agua se forma primero hidróxido ferroso separandose azu-
fre, hidróxido que después, por actuación de más oxígeno y más agua,
se transforma en hidróxido férrico.

El trabajo en zona alcalina no solo es más conveniente por-
que con él la regeneración del hidróxido férrico tiene lugar en
10 una etapa, sino también por los siguientes motivos. En la zona al-
calina la fijación y transformación del ácido sulfhídrico es me-
jor, ya que la velocidad de reacción es mayor. Lo mismo ha de de-
cirse de la regeneración, pues el sulfuro férrico se transforma
más rápidamente en hidróxido férrico que el sulfuro ferroso. A
15 esto se agrega el que en la zona neutra y ácida se presentan reac-
ciones secundarias, por las que no solo se reduce la masa activa,
sino que puede incluso volverse a originar ácido sulfhídrico.

Para mantener la reacción alcalina basta muchas veces em-
plear gases cuya acidez sea pequeña por ejemplo a consecuencia de
20 menor contenido de ~~ácido sulfhídrico~~ ^{ácido sulfhídrico}. Dado el caso, puede mantenerse segu-
ramente la reacción alcalina agregando a la masa reaccionante ál-
calis gasiformes o sólidos. Así por ejemplo a los gases reaccio-
nantes pueden incorporarse pequeñas cantidades de amoníaco. Tam-
bién a la masa reaccionante pueden agregarse álcalis, como cal vi-
25 va, hidróxido sódico y similares en estado sólido o disuelto.

De las ecuaciones anteriores se desprende que la mitad del
agua originada en la reacción primaria se consume para la regene-
ración. Por consiguiente el método de trabajo debe escogerse de
manera que siempre se disponga de la cantidad de agua necesaria pa-
30 ra la regeneración. Por la gran cantidad de gases de desecho que



pasa, se roba, en efecto, cada vez más agua al mineral de hierro, pues dichos gases no están saturados de vapor de agua. Dado el caso, pueden inyectarse en los mismos gases de vapor de agua, para que la masa no se reseque y se detenga antes de tiempo el enriquecimiento de azufre por regeneración insuficiente.

Con el método de trabajo explicado el azufre se obtiene de los gases de desecho a regenerar prácticamente en cantidad cuantitativa en forma de azufre elemental, de suerte que de la masa purificadora gastada puede extraerse prácticamente por completo con sulfuro de carbono. Con un contenido conveniente de oxígeno en el gas a purificar, la transformación del sulfuro férrico en hidróxido férrico tiene lugar tan rápidamente que, aún en masas purificadoras, cuyo contenido de azufre se ha enriquecido hasta el 55 %, solamente unos pocos por cientos del azufre presenta se encuentran como sulfuro de azufre, mientras que casi toda la cantidad de azufre existente, se encuentra dispersa en la masa en forma de sulfuro elemental. Por eso las masas gastadas pueden con excelente resultado regenerarse en el estado primitivo mediante extracción con sulfuro de carbono. El azufre obtenido por la extracción tiene el color amarillo de las flores y está libre de impurezas. La masa privada de azufre por extracción con sulfuro de carbono puede volverse a emplear para nueva carga sin ningunas otras medidas purificadoras.

Para llevar a la práctica la purificación de los gases según el invento puede utilizarse todos los dispositivos, como por ejemplo, los desarrollados para la desulfuración seca de gases combustibles, especialmente de gases de los hornos de coque. Así, por ejemplo, los conocidos purificadores de torre con sus pisos superpuestos y con una admisión de los gases a purificar por un tubo central interior y con evacuación por orificios en



los mantos de los pisos. Las masas purificadoras pueden emplearse tanto rociándolas sueltas, como también en forma de cuerpos modelados.

5 Para eliminar por completo las últimas porciones de ácido sulfhídrico contenidas en los gases de desecho de la fábrica, se recomienda trabajar con dos torres de absorción acopladas en serie. Cuando el rendimiento del primer purificador de gases se ha reducido a unos 60 %, lo que ocurre cuando el contenido de azu-
10 fre de la masa es de 55 %, se desacopla la primera torre y la masa purificadora en ella contenida se regenera obteniendo el azufre. Ahora los gases se introducen en la segunda torre hasta el presente acoplada después, mientras que la primera se carga con masa pu-
15 rificadora de refresco y se acopla tras la que hasta ahora era segunda torre. Los gases atraviesan por consiguiente siempre por el purificador que ya ha fijado azufre. De este modo puede reali-
zarse un servicio continuo con gastos relativamente pequeños en las instalaciones y en las masas purificadoras.

Después de eliminar el ácido sulfhídrico, los gases a pu-
rificar pueden luego conducirse a través de otras masas, que por
20 vía física o química eliminan las otras combinaciones de azufre y otras sustancias tóxicas contenidas en los gases. Para fijar el sulfuro de carbono se podrá emplear del modo conocido ventajosamente por ejemplo carbón activo, gel de sílice y similares. La
disposición de estas masas de contacto puede efectuarse en los mis-
25 mos aparatos por detrás de las masas purificadoras del ácido sulfhídrico en el sentido de la dirección de la corriente gaseosa.

De un modo completamente general, en combinación con la purificación previa explicada se puede también, dado el caso, eliminar combinaciones de azufre todavía existentes, por ejemplo mer-
30 captanes, bisulfuros y similares, por una acción de contacto. En



esto la dispersión máxima posible a modo de neblina de las sus-
tancias de contacto sólidas o líquidas desempeña un papel impor-
tante, pues para la transformación de la fase gaseosa es de impor-
tancia decisiva la tensión superficial límite de los participan-
tes de la reacción. Por ejemplo en otras torres purificadoras aco-
5 pladas después, pueden oxidarse las restantes impurezas gaseosas
mediante ozono que se produzca en el mismo punto de consumo. Pero
en general las sustancias extrañas existentes después de la puri-
ficación gaseosa explicada, son tan pequeñas en los gases salien-
10 tes que no habrá que temer por ellas ningún efecto perjudicial
ni molestia por su olor.

N O T A

La presente patente de Invención, consta de las siguien-
tes reivindicaciones:

- 15 1. - Procedimiento para purificar los gases de desecho
de fábricas de viscosa, caracterizado porque los gases de desecho,
especialmente los aspirados en los puestos de hilatura, se condu-
cen a través de masas que contiene hidróxido férrico.
- 20 2. - Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1,
caracterizado porque la velocidad de corriente de los gases es
por lo menos 1,5 cm., por segundo.
3. - Procedimiento según lo reivindicado en los puntos
1 y 2, caracterizado porque el contenido de oxígeno de los gases
se encuentra por encima del límite de explosión.
- 25 4. - Procedimiento, según lo reivindicado en los puntos
1 a 3, caracterizado porque la reacción entre el gas conteniendo
ácido sulfhídrico y las masas conteniendo hidróxido férrico se
realiza en la zona alcalina.

194593



10. -

5. - Procedimiento según lo reivindicado en el punto 4, caracterizado porque a las masas conteniendo hidróxido férrico se incorporan sustancias alcalinas líquidas, disueltas o sólidas.

5 6. - Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 4 y 5, caracterizado porque a los gases a purificar se mezclan álca-
lis gasiformes, como amoníaco.

7. - Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 6, caracterizado porque a los gases a purificar se agrega vapor de agua.

10 8. - Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 7, caracterizado por el empleo de dos torres de absorción acopla-
das en serie, conmutándose la introducción de los gases a purificar a la segunda torre después de agotarse la masa purificadora exis-
tente en la primera torre, mientras que la primera se acopla, una
15 vez cargada con masa nueva de reacción, después de la torre que hasta ahora era segunda.

9. - Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 8, caracterizado porque la masa purificadora de gases se priva del azufre en exceso mediante sulfuro de carbono y después se vuel-
20 ve a intercalar en el proceso de reacción.

10. - Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 9, caracterizado porque a continuación de las masas conteni-
do hidróxido férrico se disponen otras masas para eliminar el sul-
furo de carbono u otras combinaciones de azufre.

25 11. - Procedimiento para purificar los gases de desecho de las fábricas de viscosa -

Según se describe y reivindica en esta memoria descriptiva que consta de diez hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 14 de septiembre de 1950. -