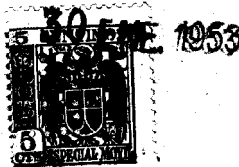


206183

P - 10.456

Nr. A. 3352

206.183



30 ENE. 1953

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 METALLGESSELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, establecida en Reuterweg 14, Francfort, Alemania, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AZUFRE POR TRANSFORMACION CATALITICA DE HIDROGENO SULFURADO CON GASES QUE CONTIENEN OXIGENO O DIOXIDO DE AZUFRE".

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

Se conocen numerosos procedimientos cataliticos para la transformacion de hidrogeno sulfurado y dióxido de azufre con objeto de obtener azufre elemental, de los cuales citaremos aquí, a manera de ejemplo, el llamado proceso de Claus, en el cual se transforman el hidrogeno sulfurado y el dióxido de azufre por ejemplo con masas de contacto que con-

206183



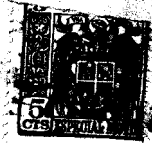
5 tienen Fe_2O_3 y Al_2O_3 . Para ello se trabaja ya a distintas temperaturas, y así se conocen por ejemplo procedimientos, en los cuales la transformación se realiza a temperaturas por encima del punto de rocío del azufre de las mezclas gaseosas. Existen también procedimientos, que trabajan a temperaturas por debajo del punto de rocío e incluso por debajo del punto de fusión del azufre, de manera que el azufre es separado en parte sobre la masa de contacto bien en forma líquida, o incluso en forma sólida.

10 Este procedimiento ha ganado también importancia dentro del marco de la reducción del dióxido de azufre con materias reductoras sólidas, líquidas o gaseosas.

15 En esta forma de trabajo se produce, a la vez que azufre elemental y a veces oxisulfuro de carbono y sulfuro de carbono, también hidrógeno sulfurado, que a continuación de la reducción debe ser aprovechado mediante transformación con más dióxido de azufre.

20 Los conocidos métodos de trabajo tienen, no obstante, el inconveniente, de que al trabajarse con masas de contacto que transforman a temperaturas más elevadas, únicamente es posible una transformación incompleta, mientras que las temperaturas más bajas, por debajo del punto de rocío del azufre, no permiten evitar que parte del azufre elemental se precipite sobre la masa de contacto, con lo cual la actividad de ésta disminuye progresivamente. Con objeto de orillar este inconveniente ha sido propuesto ya, conectar una detrás de otra masas de contacto que trabajan a temperaturas más ele-

206183



vada y más baja, y recuperar el azufre elemental que se precipita sobre la última, mediante calentamiento y haciendo pasar al mismo tiempo, si fuera necesario, un gas inerte. A tal objeto se ha hecho ya también pasar una corriente de gas parcial más caliente, procedente del propio procedimiento, a través de la masa de contacto situada al final del proceso, con objeto de extraer el azufre. Esta forma de trabajo posee, no obstante, el importante inconveniente, de que durante el tiempo de la regeneración de la masa de contacto, la transformación del hidrógeno sulfurado queda bastante incompleta, puesto que la masa, debido al azufre sobre ella precipitado, es inactiva, y porque además hay que mantener temperaturas poco favorables para el equilibrio. La consecuencia es, que el hidrógeno sulfurado contenido en el gas, pasa prácticamente por completo a través de la masa, abandonando el aparato con todo su contenido en él. Estos inconvenientes se evitan por medio del invento.

De acuerdo con el invento, al conectar una detrás de otra dos o más masas de contacto que trabajen a diferentes temperaturas, se toman las medidas pertinentes que garantizan en todo caso el paso de los gases a través de masas de contacto activas. Ello puede realizarse por ejemplo conmutando la corriente de gas en el momento antes de que la actividad de una masa de contacto, que trabaje a baja temperatura, haya disminuido en un grado indeseable, de manera que la masa de contacto, que hasta entonces trabajara más fría, trabaje a partir de este momento a temperatura más ele-

- 7 NOV. 1952

206183

vada, mientras que la masa de contacto que hasta entonces
funcionara a más alta temperatura, trabaje a partir de es-
te momento como masa de contacto conectada al final, a tem-
peratura más baja. Para ello es preciso separar el azufre
5 contenido en el gas, antes de penetrar éste en la masa de
contacto más fría. Resulta así, de acuerdo con el invento,
una conmutación recíproca periódica, con la cual se consi-
gue, que el gas atraviese siempre, en todo caso, una masa de
contacto conectada detrás, que trabaja a una temperatura más
10 baja, de manera que queda garantizado un óptimo de transfor-
mación y de rendimiento. Es conveniente, inmediatamente des-
pués de la conmutación, refrigerar la masa de contacto hasta
entonces caliente y/respectivamente ó el gas que penetra en
la masa de contacto, que desde este momento tiene que traba-
15 jar más fría. Esto puede realizarse por ejemplo mediante la
introducción de agua, por ejemplo por inyección, o bien, da-
do el caso, añadiendo vapor de agua, lo cual tiene además la
ventaja, de que el oxisulfuro de carbono o el sulfuro de car-
bono contenidos simultáneamente en el gas, se disocian en H-
20 drógeno sulfurado y dióxido de carbono.

Si tales materias, o una de ellas, existen den-
tro del gas a tratar, se efectuará por lo general una adición
continua de agua, respectivamente de vapor de agua. En tal
caso, y con objeto de conseguir la regulación de la tempe-
25 ratura más arriba citada, se modifica convenientemente la
cantidad a añadir, es decir, se disminuye en la masa de con-
tacto que trabaja a mayor temperatura, mientras que se eleva

206183

37 NO

5

correspondientemente en la masa de contacto que trabaja más fría. Los aparatos en que se alojan las masas de contacto pueden realizarse convenientemente como calderas de emparrillado, conocidas en la producción del ácido sulfúrico, teniendo que preverse los puntos para la entrada, respectivamente para la salida del gas, de acuerdo con las condiciones reinantes, y disponerse de forma que puedan conmutarse, con objeto de poder extraer el azufre rápidamente y por completo de cualquier capa, y de acuerdo con las circunstancias. Son catalizadores apropiados para la transformación a las temperaturas citadas por ejemplo la bauxita activa, una mezcla de Fe_2O_3 y Al_2O_3 que contenga agua de hidratación, la arcilla activa, y como cuerpos soportes, por ejemplo el cemento aluminoso, el sulfato de cal, la kieserita o similares.

15 La conmutación que se realiza de acuerdo con el invento es también ventajosa, puesto que un posible contenido de óxido de hierro en los catalizadores, no se transforma en el sulfuro de hierro de acción catalítica hasta llegarse a temperaturas más elevadas.

20 Los campos de aplicación para el procedimiento de acuerdo con el invento y con respecto a los orígenes del gas, son numerosos. Así por ejemplo sirve para la transformación del hidrógeno sulfurado bien con gases oxigenados, por ejemplo aire o dióxido de azufre, o bien además, dentro del marco de la obtención del azufre, mediante reducción de SO_2 valiéndose de medios reductores sólidos, líquidos o gaseosos, y finalmente para aquellos gases, que se producen al

7 NOV.



206183

tostar, soplar o fundir una mezcla de minerales sulfurosos con combustibles sólidos, es decir, para hablar en general, en gases que contengan hidrógeno sulfurado, que son tratados para obtener azufre elemental. El polvo que pudieran
5 contener los gases, debe ser convenientemente separado antes de entrar los gases en las masas de contacto. Esto es de especial importancia, cuando se tratan gases, que contengan dióxido de azufre, con medios reductores sólidos.

Para mejor comprensión del invento servirá el
10 dibujo, en el cual se ha representado esquemáticamente y a manera de ejemplo una forma de realización, empleando el procedimiento para la reducción de un gas que contenga dióxido de azufre, con coque. El gas que contiene SO_2 , que llega a la tubería 1, es introducido en parte por la tubería 2, después de mezclarse con aire, si fuera preciso, a través de la
15 tubería 3, desde abajo en el generador 6 cargado de coque, y en parte, a través de la tubería 4, por encima del lecho de coque en el generador. El dióxido de azufre se transforma con el coque en una mezcla gaseosa, que aparte del vapor de
20 azufre puede contener los compuestos sulfurados COS , CS_2 y H_2S . El hidrógeno sulfurado se produce principalmente por la humedad de los gases y del coque. La cantidad de SO_2 introducida por la tubería 4 se regula mediante un órgano regulador 5 de tal manera, que a la salida 7 del generador reine la proporción mol de SO_2 por mol de $(CO + COS + H_2 + H_2S +$
25 $1/2CS_2) = 1 : 2$.

Una vez separado el polvo en el separador de pol-



206183

vo 8, pasa al gas a través de la tubería 9 a la masa de contacto 10, en la cual se realiza la transformación del SO_2 con las materias citadas, a las temperaturas de unos $500 - 700^\circ\text{C}$. A la salida del horno de contacto 10, el gas contiene además
5 de vapor de azufre y posibles cantidades pequeñas de CO , COS , H_2 y CS_2 , sobre todo todavía SO_2 y H_2S , siendo conducido a través de la tubería 11 al permutador de calor 12.

En el permutador de calor 12 se enfría el gas a unos $400-500^\circ\text{C}$, por ejemplo mediante aire, siendo conducido a través de la tubería 13 al electro-filtro 14, siendo
10 purificado aquí del polvo restante. A través del órgano de conmutación 15 es conducida la mezcla de gas, libre de polvo, por la tubería 16 al horno de contacto 18, el cual trabaja a una temperatura por encima del punto de congelación del azufre, por ejemplo a unos $350 - 450^\circ\text{C}$. A través
15 de la tubería 17 se introduce H_2O para regular la temperatura del gas y para transformar el COS o CS_2 , posiblemente existente, en H_2S y CO_2 . A través de la tubería 19 y por el órgano de conmutación 20 pasa entonces el gas a través
20 de la tubería de gas 21 al permutador de calor 22, y a continuación, a través de la tubería de gas 23, al condensador 25. En 25 se enfría la mezcla de gas hasta unos $115-140^\circ\text{C}$, con objeto de condensar el vapor de azufre, pasando a continuación por la tubería de gas 26 al precalentador de agua
25 de alimentación 27. Después de ésto se le introduce en el electro-filtro 29 a través de la tubería 28, con objeto de separar por completo las gotitas de azufre, a continuación



1952

206183

de lo cual se hace pasar el gas a través de la tubería 30 al permutador de calor 22, pasando inmediatamente a través de la tubería 32, el órgano de conmutación 15 y la tubería 33, a la segunda masa de contacto 35, que trabaja a unos 80 - 250°C, y en la que a través de la tubería 34 puede hacerse entrar agua, con objeto de regular la temperatura. A través de las tuberías de desviación 24, respectivamente 31, puede hacerse pasar parte o toda la mezcla de gas que proviene de 18, respectivamente de 29, alrededor del permutador de calor 22, a efectos de regulación de la temperatura.

Del horno de contacto 35 pasa el gas a través de la tubería 36, por el órgano de conmutación 37 y a través de la tubería 38, hasta llegar a una torre 39 de lavado o de condensación regada con azufre líquido. La temperatura del azufre movido mediante la bomba 43 a través de la tubería 46 a la torre 39, es mantenida por medio del refrigerador 44 entre unos 115 - 140°C. A través de la tubería de gas 40 se conduce finalmente el gas a un electro-filtro 41, en donde se precipitan las últimas gotitas de azufre. El gas de salida, prácticamente libre de H_2S , es evacuado de la instalación a través de la tubería 42. Mediante un dispositivo automático de control 45, que puede estar conectado por ejemplo a la tubería de gas 30, se ajusta por medio de un impulso eléctrico la válvula reguladora 5 de tal modo, que se mantiene constante la relación mol SO_2 y mol H_2S = 1 : 2 en el gas, a la salida del electro-filtro 29. En algunas ocasiones pudiera ser conveniente, mantener un pequeño sobran-

206183



te de SO_2 , de manera que el gas de salida contenga por ejemplo todavía 0,1 vol. por ciento de SO_2 . Si fuera preciso se podría también introducir en algún punto apropiado detrás del horno de contacto 10, por ejemplo a través de la tubería 47 en la tubería 13 delante de-1 electro-filtro 14, gas que contenga todavía SO_2 u O_2 .

Antes de que el horno de contacto 35, debido al azufre depositado sobre el catalizador, deje de transformar en el grado deseado, se efectúa, de acuerdo con el invento y por medio de los órganos conmutadores 15, 20 y 37, una conmutación alternativa periódicamente del camino del gas, de forma que éste ahora, a partir del electro-filtro 14, toma el camino señalado esencialmente por las cifras 15, 33, 35, 37, 46, 20, 22, 25, 27, 29, 22, 15, 18, 20, 47, 37, 39, 41 y 42.

Debido a esta conmutación se consigue, que el azufre precipitado en el horno de contacto, que trabaje a temperatura más baja en cada caso (en la descripción últimamente, en el horno 35), sea arrastrado por el gas caliente que proviene del electro-filtro 14, depositándose en los aparatos 25, 27, 29, antes de que el gas penetre para la transformación final del H_2S en el horno de contacto, que trabaje a temperatura más baja, el 18 en el último caso.

El procedimiento de acuerdo con el invento permite además de ésta otras muchas variaciones. Así por ejemplo puede intercalarse entre el separador de polvo 14 y el órgano conmutador 15 otra masa de contacto más, que trabaje

206183



352

a temperaturas por encima del punto de rocío del azufre, con lo cual se consigue, que el gas pase en todo caso a través de un catalizador, que transforme a una temperatura más elevada.

5

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Alemania, el 21 de Noviembre de 1951, bajo el Número M. 11810 IVb/121, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.

---- N O T A ----

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en E-spaña, son los siguientes:

15

1º. Un procedimiento para la obtención de azufre mediante transformación catalítica de gases que contengan hidrógeno sulfurado con gases que contengan oxígeno o dióxido de azufre, conectándose en serie por lo menos una masa de contacto, que trabaje por encima del punto de rocío del



206183

azufre, y otra, que trabaje por debajo de dicho punto, y extrayéndose el azufre depositado sobre la masa del contacto que trabaja a temperatura más baja, por medio de calentamiento, caracterizado por adoptarse las medidas necesarias para garantizar en todo caso el paso de los gases a través
5 de masas de contacto activas.

2º. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por una conmutación alterna periódica de las masas de contacto en el momento antes que la actividad de una de las masas de contacto, que trabaje a menor temperatura, decrezca en un grado indeseable, y por la separación del azufre contenido en el gas antes de penetrar en la masa de contacto más fría.
10

3º. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a la 2, caracterizado por que la masa de contacto hasta entonces más caliente y, respectivamente ó, el gas entrante en la masa de contacto que ha de trabajar desde este momento más fría, son enfriados.
15

4º. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por que la refrigeración se efectúa mediante introducción, por ejemplo inyección de agua, y dado el caso, de vapor de agua.
20

5º. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 3 - 4, a aplicar en aquellos casos en que se realice una adición continua de agua, respectivamente de vapor de agua, caracterizado por variarse la cantidad del agente refrigerador añadido.
25



30 ENE 1953
206185

6º. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 5, caracterizado porque los aparatos receptores de las masas de contacto, están realizados en forma de calderas de emparrillado, en las cuales los puntos de entrada y de salida para el gas han sido previstos conmutables.

7º. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a la 6, caracterizado porque el polvo contenido en los gases, es separado antes de entrar los gases en las masas de contacto.

8º. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 7, a aplicar en la reducción de gases, que contengan dióxido de azufre, con materias reductoras sólidas, líquidas o gaseosas, caracterizado porque con el fin de conseguirse una transformación completa, se ajusta la proporción mol SO_2 a mol $(CO + COS + H_2 + H_2S + 1/2CH_4) = 1 : 2$.

9º. Un procedimiento para la obtención de azufre por transformación catalítica de hidrógeno sulfurado con gases que contienen oxígeno e dióxido de azufre.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, ilustrado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 ENE 1953

P. A.
Alberto de Elizaburu
Por Poder

M/L/L.

