

253490

19 DIC. 1959

F.- 18.961

Case 874



253490

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

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América, por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE AZUFRE "

Este invento se refiere a un procedimiento para la producción de azufre a partir de sulfuro de hidrógeno. El invento se refiere también a un método para purificar una corriente gaseosa eliminando de la misma el sulfuro de hidrógeno.

5 En muchos procesos industriales se desperdician grandes cantidades de azufre que se eliminan a la atmósfera en forma de sulfuro de hidrógeno. Son ejemplos típicos de estos procesos la preparación de diversos productos derivados del petróleo, coquización del carbón, fabricación de aceros y otros. En muchos casos, 10 particularmente en la refinación de gasolina, el azufre es una im-

25 34 90



5 pureza en el producto final deseado y se convierte en sulfuro de hidrógeno durante el tratamiento, deshaciéndose de él en esta forma. Además de ser antieconómica, la eliminación del sulfuro de hidrógeno a la atmósfera ocasiona dificultades, debido a su olor desagradable, que en muchos casos debe disminuirse para satisfacer las normas locales en relación con ello.

10 Se han llevado a la práctica diversas soluciones para este problema y en la mayoría de los casos estas soluciones están relacionadas con la eliminación del inconveniente más que con la conservación del azufre así producido. Los procesos son ordinariamente difíciles de efectuar y, en la mayoría de los casos, son relativamente costosos. Normalmente, comprenden la conversión del sulfuro de hidrógeno en azufre o ácido sulfúrico o en otra forma del azufre que pueda venderse a la industria. Una solución de este tipo ha sido separar el sulfuro de hidrógeno de la corriente principal por ejemplo mediante un aparato de absorción que utilice un líquido alcalino como una amina o una solución de hidróxido metálico en contacto en contracorriente con el gas que contiene sulfuro de hidrógeno. El líquido de absorción se libera a continuación del sulfuro de hidrógeno, parte del sulfuro de hidrógeno separado se quema formando dióxido de azufre y agua y el resto del sulfuro de hidrógeno se hace reaccionar con dióxido de azufre produciendo azufre y agua. La reacción se efectuó a temperaturas elevadas y normalmente también a presiones elevadas utilizando un catalizador heterogéneo como la bauxita. Este método tiene muchos aspectos que no son satisfactorios, incluyendo el gasto y la dificultad de concentrar el sulfuro de hidrógeno por medio de una solución alcalina y la eliminación posterior, el uso de catalizadores heterogéneos que no se adaptan demasiado bien a los procesos químicos en los que se forma un producto normalmente sólido, la dificultad de utilizar materiales corrosivos como las mezclas de agua y dióxido de azufre a temperaturas elevadas y, en efecto, la dificultad adicional de emplear temperaturas elevadas con el

253490



1908

5  
consiguiente gasto de conseguir los medios de calefacción y mantener estos sistemas a las temperaturas necesarias. Además, otros métodos de la práctica anterior han utilizado un disolvente higroscópico en el que el dióxido de azufre y el sulfuro de hidrógeno puedan disolverse y reaccionar en presencia de una cantidad catalítica de agua formando azufre. Sin embargo, los disolventes que se han utilizado consistían en materiales orgánicos hidroxilados, como los mono- y polialcoholes, más en particular el etilenglicol, dietilenglicol y trietilenglicol.

10  
Una desventaja de utilizar disolventes de este tipo, particularmente los de bajo peso molecular, es que este tipo de disolventes es relativamente costoso, y con objeto de hacer factible el proceso comercialmente, debe recuperarse y reciclarse al reactor, necesitándose así un nuevo gasto de un sistema de recuperación de disolvente que debe funcionar con la máxima eficacia. Una nueva desventaja está en la miscibilidad completa del agua en glicol que hace preciso que toda el agua de la reacción se elimine por destilación. Esto aumenta considerablemente el costo de la recuperación del disolvente.

20  
Uno de los objetos de este invento es, por lo tanto, proporcionar un proceso más sencillo y más económico para la recuperación de azufre esencialmente puro a partir de una corriente gaseosa que contenga sulfuro de hidrógeno, mediante el empleo de disolventes fácilmente asequibles.

25  
Un objeto más de este invento es proporcionar un proceso en el que se produce azufre a partir de una corriente gaseosa que contenga sulfuro de hidrógeno mediante una sencilla operación en fase líquida, a baja temperatura, que dará lugar a la conversión de grandes cantidades de sulfuro de hidrógeno en azufre esencialmente puro de un modo relativamente económico.

25 34 90



El procedimiento de acuerdo con este invento comprende la absorción del dióxido de azufre y sulfuro de hidrógeno en un hidrocarburo líquido saturado de agua como disolvente, la reacción del dióxido de azufre y sulfuro de hidrógeno en contacto con el hidrocarburo saturado de agua en presencia de agua libre en exceso sobre la contenida en dicho disolvente, formándose así azufre, y la separación del azufre del disolvente y del agua.

En una forma particular de realización de este invento, se absorben dióxido de azufre y sulfuro de hidrógeno en un hidrocarburo saturado de agua que hierve en el intervalo de unos 190°C a unos 315°C y se hacen reaccionar en contacto con este disolvente y el exceso de agua libre. En una forma específica de realización de este invento, la absorción y la reacción del dióxido de azufre y sulfuro de hidrógeno se efectúan en una nafta de cracking saturada de agua o en un queroseno saturado de agua y con exceso de agua libre.

En el proceso perfeccionado del presente invento, el sulfuro de hidrógeno se elimina a partir de una corriente gaseosa que lo contenga, como por ejemplo un gas de refinería o una corriente de gas natural, mediante la absorción en el disolvente hidrocarbonado, en el que el sulfuro de hidrógeno se hace reaccionar con dióxido de azufre en presencia de agua libre en exceso sobre la contenida en el hidrocarburo saturado de agua. La cantidad de agua necesaria para la reacción es la requerida para saturar el hidrocarburo más un exceso para conseguir un sistema en dos fases. Pueden utilizarse en este proceso diversos hidrocarburos disolventes que disuelvan una pequeña cantidad de agua. Dichos hidrocarburos disolventes pueden caracterizarse también por ser esencialmente inmiscibles con el azufre a bajas temperaturas y con grandes cantidades de agua. Son ejemplos de disolventes que pueden

258490



utilizarse los hidrocarburos aromáticos como el benceno, tolueno, los xilenos y estilbenzeno; las parafinas de cadena abierta, como los hexanos isómeros, heptanos, octanos, nonanos, decanos, undecanos y dodecanos; las parafinas ciclicas como el ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, metilciclopentano y metilciclohexano; hidrocarburos olefinicos como los pentenos, pentadienos, hexenos, hexadienos, heptenos, heptadienos, octenos, octadienos, nonenos, y nonadienos; ciclopenteno, ciclopentadieno, ciclohexeno y ciclohexadieno, estireno y los alilbencenos. Pueden utilizarse asimismo mezclas de los disolventes antes mencionados y diversas fracciones hidrocarbonadas del petróleo, como por ejemplo queroseno, gasolina pesada de cracking, gasolina pesada de obtención directa y gasolina pesada reformada. Los disolventes preferidos hierven en el intervalo de unos 190° a unos 315° C.

Los hidrocarburos anteriormente enumerados solamente son representativos del tipo de disolvente que puede utilizarse y el proceso del presente invento no se halla necesariamente limitado a estos hidrocarburos. Es facilmente evidente que estos disolventes pueden comprender o contener hidrocarburos aromáticos. Además, muchos de los disolventes de este tipo son relativamente económicos y, por lo tanto, no se precisa en el proceso total del presente invento ningún sistema de recuperación de disolvente, disminuyendo con ello las instalaciones necesarias en el presente proceso. La eliminación del sistema de recuperación del disolvente reducirá, por tanto, grandemente tanto el costo inicial del proceso como también los gastos de funcionamiento del mismo. Cuando se utilizan disolventes orgánicos de la práctica anterior como los mono- y polihidroxiálcoholes, el costo de dichos disolventes hará precisa la recuperación de los mismos. Por otra parte, los disolventes que son necesarios en el presente proceso son normalmente facilmente asequibles en el lugar en que se realiza el proceso y

25 3490



5 reducirán, por tanto, el costo, ya que no precisan transporte. To-  
davía otra ventaja del empleo del proceso de este invento y, en par-  
ticular, de un disolvente del tipo anteriormente indicado es que el  
azufre así producido durante la reacción se halla en una forma  
10 granular que es fácilmente separable de la fase líquida en vez  
de hallarse en estado coloidal, y es relativamente insoluble en  
este tipo de disolvente. Por lo tanto, para la separación del azu-  
fre producido en el presente proceso se requieren instalaciones  
de fácil y diseño y de costo reducido. Con objeto de conseguir la  
15 producción de azufre, es necesario tener un exceso de azufre so-  
bre el punto de saturación del azufre en el hidrocarburo disolven-  
te, antes de que el azufre se forme en un estado granular. Por lo  
tanto, puede ser conveniente que el disolvente hidrocarbonado esté  
sembrado con azufre para facilitar la reacción. Este problema se  
20 supera mediante el diseño particular del proceso que se describe  
en lo que sigue. Por otra parte, la corrosión por el dióxido de  
azufre-agua que puede tener lugar se limitará sólo a aquellas super-  
ficies de la instalación en las que aparezca una fase mixta de  
agua e hidrocarburo disolvente, como en el reactor y en el sedi-  
25 mentador de azufre. Esta es una clara ventaja sobre los procesos  
de la práctica anterior que suponen el empleo de disolventes hidro-  
xi-sustituídos con los que el problema de corrosión es un factor  
importante en el mantenimiento de la instalación y gastos de sus-  
titución.

25 Como se verá a partir de la descripción que sigue del  
proceso presente, solamente será necesario introducir azufre ele-  
mental y agua en el sistema en la puesta en marcha del proceso,  
después de lo cual, el azufre y agua necesarios para la producción  
de dióxido de azufre y saturación del disolvente respectivamente,  
30 se obtendrán de los productos resultantes de la reacción en el pro-

253480

19 DIC.



ceso, separándose el exceso de azufre y agua del sistema.

El proceso de este invento se describirá mejor haciendo referencia al esquema adjunto, que sirve para aclarar el invento, si bien se pretende limitar el alcance del invento a la forma de realización del proceso indicada a modo de ejemplo.

En el esquema, una corriente gaseosa que contiene sulfuro de hidrógeno entra al reactor 1 por la parte inferior del mismo a través del conducto 2. El reactor 1 es un recipiente usual de contacto en contracorriente de gas-líquido. La reacción tiene lugar en las fases mezcladas de hidrocarburo y agua. La corriente gaseosa puede ser, por ejemplo, el material normalmente gaseoso obtenido del producto saliente de un proceso de desulfuración de petróleo o de reformación, en cuyo caso puede ser conveniente recircular el hidrógeno en dicho proceso. Antes de la recirculación puede ser conveniente eliminar el sulfuro de hidrógeno del gas, ya que el sulfuro de hidrógeno puede tener un efecto perjudicial sobre el catalizador empleado en dicho proceso. El gas asciende por el reactor 1 y se pone en contacto con una corriente descendente de agua e hidrocarburo que contiene agua, en la que se ha absorbido dióxido de azufre, y que se introduce al reactor 1 a través de los conductos 39.

El reactor 1 contendrá sistemas internos para conseguir el contacto íntimo entre la corriente ascendente de gas y la corriente descendente de líquido, como por ejemplo placas perforadas, placas con cúpulas de burbujeo bandejas de turbo-rejilla, materiales de relleno, rejillas o cualquier otro sistema o dispositivo usual para conseguir dicho contacto. De preferencia, la temperatura de la reacción se mantiene en el intervalo desde unos 24° a unos 121° C y la presión en el intervalo desde la presión atmosférica a unas 340 atmósferas. Estas condiciones deben ser tales que el disol-



190

5. 10. 15. 20. 25. 30.
- mente se mantenga en fase líquida durante la reacción. Manteniendo el disolvente en estas condiciones, el dióxido de azufre y sulfuro de hidrógeno absorbidos reaccionan formando azufre puro y agua. El sulfuro de hidrógeno y/o dióxido de azufre residuales se separan de la corriente de gas ascendente en una sección superior del reactor 1, mediante el contacto con disolvente pobre descendente introducido en la sección superior del reactor 1 a través del conducto 63 por medio de la bomba 69. El gas restante pasa del reactor a través del conducto 3 provisto de la válvula 4 para el control de presión. La selección de un disolvente hidrocarbonado adecuado y el empleo de las condiciones adecuadas de operación dará lugar a una reacción esencialmente completa del sulfuro de hidrógeno con el dióxido de azufre, de manera que los componentes residuales sin reaccionar en la corriente líquida que sale del reactor 1 serán despreciables.
- Una corriente líquida que contiene el disolvente orgánico hidrocarbonado, agua y azufre, sale por el fondo del reactor 1 a través del conducto 5 provisto de la válvula 6 de control de la presión y a través del conducto 7 a un separador 8. En el separador 8, el producto líquido saliente de la zona de reacción se separa dando una capa de disolvente hidrocarbonado y una capa pastosa de agua-azufre. El agua y azufre con algo de hidrocarburo arrastrado se pasan a través del conducto 9, provisto de la válvula para el control de presión 10, a un fundidor de azufre 11 que está provisto de un sistema de calefacción 12 y un tabique de separación 13. La mezcla de agua azufre e hidrocarburo se calienta a continuación mediante una fuente externa, como, por ejemplo, vapor, mediante la cual el azufre se funde y pasa en estado fundido a un colector de salida 14, después de lo cual, atraviesa el conducto 15, válvula de control 16 y conducto 17. La mayor parte

25 34 90



del azufre producido o azufre neto producido, se aparta del proceso a través del conducto 18, que comprende la válvula de control de presión 19, a un depósito de azufre no representado. Otra porción del azufre puede hacerse pasar a través del conducto 20, válvula de control 21 y conducto 22 a un quemador de azufre 23, en el que se queman con aire introducido a través del conductor 24 mediante la bomba 25. El dióxido de azufre y nitrógeno que se forma en el quemador de azufre 23 se separan por medio del conducto 26 y se enfrían en un refrigerante 27 hasta la temperatura de absorción que se desee.

Desde el refrigerante 27, el dióxido de azufre y el nitrógeno entran a la parte inferior del aparato de absorción 28 de dióxido de azufre a través del conducto 29, siendo el aparato de absorción 28 un recipiente de contacto gas-líquido usual en contracorriente. El dióxido de azufre se absorbe en contracorriente en el hidrocarburo disolvente pobre seco en el aparato de absorción 28 y se separa en solución en el disolvente de la parte inferior del aparato a través del conducto 30 mediante la bomba de disolvente rico 31. El nitrógeno que se halla presente se separa de la parte superior del aparato de absorción 28 a través del conducto 62 y la válvula de control de presión 70. Se añade agua suficiente al conducto 30 a través del conducto 38 por medio de la bomba 37, para sobrepasar la saturación de la corriente de disolvente rico. Este agua puede obtenerse de una fuente exterior a través del conducto 13 o puede separarse del fundidor de azufre 11. En este caso, el agua se separa del fundidor de azufre 11 por el conducto 32 después de pasar por el tabique divisorio 73 en el fundidor, y se enfría por medio del refrigerante 33, el agua fría se hace pasar a través del conducto 34, válvula de control de presión 35 y conducto 36 a la bomba 37. El exceso de agua

200420



no necesario para la reacción se elimina del sistema por el conducto 71. El resto del agua se comprime con una bomba a través del conducto 38 y se mezcla con el disolvente rico antes citado que contiene el dióxido de azufre absorbido; la mezcla se hace pasar a continuación por la bomba de disolvente 31 y conducto 39 al reactor 1.

5. El hidrocarburo que se recupera en el fundidor de azufre 11 y que contendrá una cantidad residual de azufre disuelto se aparta del fundidor de azufre 11 a través del conducto 40 mediante la bomba 41 y se hace pasar por el conducto 42 al refrigerante 43. El hidrocarburo se enfría a continuación y se devuelve a través del conducto 44 al separador de azufre 8, en donde se formará más azufre en estado granular. El disolvente se separa por la parte superior del separador de azufre 8 a través del conducto 45 y se hace pasar por el cambiador de calor 46 en el que se calienta el disolvente. El disolvente calentado que contiene hidrocarburos de bajo peso molecular, azufre disuelto y agua pasa a través del conducto 47 al fraccionador 48 en el que el disolvente y otros componentes se fraccionan azeotrópicamente. El producto de cabeza que comprende hidrocarburos de bajo peso molecular, trazas de  $SO_2$ , agua y algo de disolvente, se separa de la cabeza del fraccionador 48 a través del conducto 49 provisto de un refrigerante 50, en el que dicha corriente de cabeza se somete a la condensación y se hace pasar por el conducto 51 a un colector 52.
10. Una parte del producto de cabeza condensado se separa del colector 52 a través del conducto 53 y bomba 54 y se recicla al fraccionador 48 por el conducto 55 como reflujo. En el colector 52, el producto de cabeza condensado se separa dando una capa de hidrocarburo y una capa de agua. La capa de agua se separa por el conducto 56. Otra parte del producto de cabeza que comprende
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

25 8490



gases de hidrocarburos ligeros se comprime por el conducto 57 mediante la bomba 72, mezclándose con alimentación nueva y se hace pasar al reactor 1 por el conducto 2.

5 El hidrocarburo sin agua se separa como disolvente pobre de la parte inferior del fraccionador 48 a través del conducto 58. Una parte de este disolvente se hace pasar a través del conducto 59, calentado mediante un cambiador 60 que proporciona calor a la zona de fraccionamiento 48 y se hace pasar a través del conducto 61 nuevamente al fraccionador. Otra porción del disolvente pobre se separa del fraccionador 48 a través del conducto 58  
10 y se hace pasar por la bomba 63 al conducto 64 y cambiador de calor 46. El disolvente pobre regenerado enfriado pasa a continuación por el conducto 65 al refrigerante 66 en el que el disolvente se enfría aún más. El azufre soluble todavía presente en el disolvente pobre se presenta en forma granular debido a la reducción  
15 de temperatura y se utiliza como agente de siembra para la producción de más azufre cuando el disolvente se devuelve al reactor por el conducto 68 mediante la bomba 69. Esto da lugar a gránulos mayores que se separan más fácilmente del disolvente. Otra porción del disolvente enfriado pasa a través del conducto 67 al aparato de absorción del dióxido de azufre 28, en donde el dióxido de azufre que entra por el conducto 29 se absorbe en contracorriente.  
20

25 El ejemplo siguiente se indica para ilustrar el procedimiento del presente invento.

#### EJEMPLO I

30 Se introducen 106,4 moles de azufre a una temperatura de 132° C y a una presión de 3,06 atmósferas en un quemador de azufre en el que se quema el azufre con 531,4 moles de aire que contiene 106,4 moles de oxígeno y 425,0 moles de nitrógeno, introduciéndose el aire en el quemador a una temperatura de 16° C y a una presión de 3,06 atmósferas. Los 106,4 moles de dióxido de azufre resultantes y 425 moles de nitrógeno a una temperatura de 316°

253490

19016



0 y una presión de 3,06 atmósferas pasan del quemador de azufre a un refrigerante. Los gases se enfrían y se hacen pasar a un aparato de absorción de dióxido de azufre a una temperatura de 43° C y una presión de 3 atmósferas. En el aparato de absorción, el dióxido de azufre se pone en contacto con una corriente descendente de disolvente pobre seco que se había introducido en dicho aparato a una temperatura de 43° C y a una presión de 2,73 atmósferas, con lo cual el dióxido de azufre se absorbe en ella. El nitrógeno que entra en el aparato de absorción junto con el dióxido de azufre se elimina por la parte superior, estando formado dicho gas de cabeza por 410 moles de nitrógeno y 2,1 moles de dióxido de azufre. El disolvente rico que contiene el dióxido de azufre absorbido se separa de la parte inferior del aparato de absorción a una temperatura de 44° C, conteniendo dichas colas 85,3 moles de azufre, 104,3 moles de dióxido de azufre y 5,1 moles de nitrógeno. Antes de pasar al reactor, el disolvente rico se mezcla con 57,2 moles de agua a una temperatura de 16° C y una presión de 34 atmósferas. El disolvente saturado de agua, que está formado por 1.250 moles de un hidrocarburo disolvente, como por ejemplo una gasolina pesada de cracking, 57,2 moles de agua, 5,1 moles de nitrógeno, 104,3 moles de dióxido de azufre y 85,3 moles de azufre granular y disuelto se introducen a continuación en un reactor a una temperatura de 44° C y a una presión de 34 atmósferas. Un material de alimentación, que contiene 57,1 moles de nitrógeno, 20,8 moles de dióxido de carbono, 200,5 moles de vapor de hidrógeno, 3.080 moles de metano, 112,5 moles de etano, 57,2 moles de propano, 33,5 moles de butanos, 10,6 moles de pentanos, 9,6 moles de hexanos, 4,2 moles de heptanos, 1,6 moles de octanos, 0,6 moles de nonanos, se introduce en el reactor a una temperatura de 30° C y una presión de 34 atmósferas. En este reac-

5  
10  
15  
20  
25  
30



tor el sulfuro de hidrógeno reacciona con el dióxido de azufre que se absorbe en el disolvente y el azufre se produce en la cara de contacto entre el agua y el disolvente.

5 El producto saliente de la cabeza del reactor se separa a una temperatura de 43<sup>o</sup> C y una presión de 24 atmósferas a una instalación de concentración de gas conteniendo dicho producto saliente 60,42 moles de nitrógeno, 40,98 moles de dióxido de carbono, 2.774 moles de metano, 77,75 moles de etano, 35,40 moles de propano, 12,28 moles de butanos, 2,03 moles de pentanos, 10 0,02 moles de hexanos, 0,15 moles de heptanos, 0,04 moles de octanos, 0,01 moles de nonanos, 6,2 moles de agua y 1,4 moles de disolvente. El producto saliente de la parte inferior del reactor se separa a una temperatura de 71<sup>o</sup> C y se hace pasar a una presión de 6,8 atmósferas a un sedimentador de papilla. Las colas 15 del reactor contienen 408,3 moles de azufre, 1,78 moles de nitrógeno, 9,02 moles de dióxido de carbono, 305,60 moles de metano, 34,75 moles de etano, 31,73 moles de propano, 21,32 moles de butanos, 8,57 moles de pentanos, 8,76 moles de hexanos, 4,05 moles de heptanos, 1,76 moles de octanos, 0,59 moles de nonanos, 20 259,51 moles de agua y 1.373, 1 moles de disolvente (gasolina pesada de cracking). En el sedimentado el producto líquido saliente de la zona de reacción se separa dando una capa de disolvente hidrocarbonado y una capa de una suspensión de azufre en agua.

25 El producto inferior del sedimentador se hace pasar a un fundidor de azufre a una temperatura de unos 71<sup>o</sup> C y una presión de 6,8 atmósferas; este producto contiene 350,7 moles de azufre, 0,29 moles de nitrógeno, 1,07 moles de dióxido de carbono, 35,80 moles de metano, 4,07 moles de etano, 3,73 moles de propano, 2,50 moles de butanos, 1,0 moles de pentanos, 1,02 moles de hexanos, 0,47 moles de heptanos, 0,20 moles de octanos, 0,07 moles 30 de nonanos, 262,50 moles de agua, 137,31 moles de disolvente.

2534



5 En el fundidor de azufre, la mezcla se calienta por medio de una fuente exterior hasta una temperatura de unos 132° C, con lo cual el azufre se funde y pasa del fundidor de azufre a un colector de salida. El azufre se separa de este recipiente a una temperatura de unos 132° C y una presión de 6,1 atmósferas. Una parte del azufre neto así producido se hace pasar a una instalación de almacenaje del azufre, mientras que otra parte de este azufre se introduce en el quemador de azufre a una temperatura de 132° C y una presión de 3,06 atmósferas. Del fundidor de azufre se separa asimismo agua a una temperatura de unos 132° C y se hace pasar a un refrigerante en el que se enfría hasta una temperatura de aproximadamente 43° C. Una parte del agua enfriada se separa como sobrante, mientras que otra parte de este agua enfriada se separa como sobrante, mientras que otra parte de este agua enfriada se mezcla con el disolvente rico saliente del aparato de absorción de dióxido de azufre proporcionando así el agua de saturación de este disolvente y el exceso de agua necesario para conseguir un sistema en dos fases en el reactor, con lo cual se forma azufre en la cara de contacto entre las dos fases.

10  
15  
20 La capa de hidrocarburo disolvente obtenida en el fundidor de azufre se separa del mismo y se hace pasar a un refrigerante en el que este disolvente se enfría a una temperatura de unos 71° C a una presión de 6,8 atmósferas. Esta corriente contiene 38,20 moles de azufre, 0,29 moles de nitrógeno, 1,70 moles de dióxido de carbono, 35,80 moles de metano, 4,07 moles de etano, 3,73 moles de propano, 2,50 moles de butanos, 1,0 moles de pentanos, 1,02 moles de hexanos, 0,47 moles de heptanos, 0,20 moles de octanos, 0,07 moles de nonanos, 5,7 moles de agua y 137,31 moles de disolvente; esta corriente se recicla al separador mezclándola con el producto saliente de la parte inferior del reactor antes de su introducción en el separador.

25  
30 La capa de hidrocarburo disolvente en el sedimentador se separa como corriente de cabeza a una temperatura de 72° C. Esta

258430



19 DIC

corriente contiene 94,75 moles de azufre, 1,78 moles de nitrógeno, 9,02 moles de dióxido de carbono, 305 moles de metano, 34,75 moles de etano, 31,72 moles de propano, 21,32 moles de butano, 8,57 moles de pentanos, 6,78 moles de hexanos, 4,05 moles de heptanos, 1,76 moles de octanos, 0,59 moles de nonanos, 2,78 moles de agua y 1373,10 moles de hidrocarburo disolvente. Esta corriente de cabeza se hace pasar a un cambiador de calor en donde la mezcla se calienta a una temperatura de 180° C. y se hace pasar a un fraccionador en donde el disolvente y otros componentes se fraccionan azeotropicamente. Las colas del fraccionador que comprenden 1373,10 moles de disolvente y 94,75 moles de azufre disuelto en el mismo se separan de la parte inferior del fraccionador a una temperatura de 232° C y una presión de 4,75 atm. Estas colas se hacen pasar a presión a través de un cambiador de calor en el que se enfrían parcialmente. Las colas parcialmente enfriadas se hacen pasar a continuación a través de un refrigerante y se enfrían después a una temperatura de unos 43° C. Una parte de este disolvente pobre seco, que contiene el azufre granular que se precisa para sembrar la reacción, se hace pasar por medio de una bomba en la que la presión se eleva hasta 34 atmósferas, a la parte superior del reactor mientras que otra porción del disolvente pobre seco a una temperatura de 43° C y una presión de 2.73 atmósferas pasa a la parte superior del aparato de absorción del dióxido de azufre. La fracción de cabeza del fraccionador se separa a una temperatura de unos 116° C a un refrigerante en el que el producto saliente se enfría a una presión de 3,75 atmósferas a una temperatura de aproximadamente 43° C. La fracción de cabeza así enfriada que contiene 1,78 moles de nitrógeno, 9,02 moles de dióxido de carbono, 305,6 moles de metano 34,75 moles de etano, 31,72 moles de propano,

253490

19



21,32 moles de butanos, 3,57 moles de pentanos, 6,76 moles de he-  
xanos, 4,05 moles de pentanos, 1,76 moles de octanos, 0,59 moles  
de nonanos y 1,76 moles de agua, se hace pasar a un colector. Una  
parte de esta fracción de cabeza se separa del colector y se re-  
cicla al fraccionador como líquido de reflujo, mientras que una  
porción gaseosa de la cabeza se mezcla con alimentación nueva y  
se hace pasar al reactor y otra parte de esta fracción de cabeza  
se separa como gas natural a un estabilizador.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Es-  
tados Unidos de América, del 17 de Noviembre de 1.958, bajo el  
número 774.512, se acoge a los beneficios del artículo 51 del  
vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

## NOTA

Los puntos de invención propia, nueva, que se presentan  
para que sean objeto de la presente solicitud de patente de In-  
vención, por VEINTE años son los siguientes:

1ª.- Un procedimiento para la producción de azufre,  
que comprende absorber dióxido de azufre y sulfuro de hidrógeno  
en un hidrocarburo líquido saturado con agua como disolvente,  
hacer reaccionar dicho dióxido de azufre y dicho sulfuro de hi-  
drógeno en contacto con dicho hidrocarburo saturado de agua en  
presencia de agua libre en exceso a la contenida en dicho disol-  
vente, formando con ello azufre, y separar dicho azufre de dicho  
disolvente y de dicha agua.

2ª.- Un procedimiento según se reivindica en el punto  
1ª, en el cual el dióxido de azufre y el sulfuro de hidrógeno son  
absorbidos en un hidrocarburo disolvente que hierve en esencia  
en la gama de 190 a 315° C.

3ª.- Un procedimiento según se reivindica en los pun-

253490



tos 1º o 2º, en el cual el dióxido de azufre y el sulfuro de hidrógeno son absorbidos en una mezcla de hidrocarburos disolventes del grupo del queroseno y de las gasolinas pesadas.

5 4º.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 3º, en el cual una corriente de hidrocarburo disolvente sustancialmente seco se pone primero en contacto con una mezcla gaseosa formada por combustión de azufre con aire se absorbe dióxido de azufre durante este primer contacto, el disolvente hidrocarburado que contiene dióxido de azufre se mezcla luego con una cantidad suficiente de agua para formar una mezcla líquida de hidrocarburo disolvente saturado de agua y que contiene dióxido de azufre y un exceso de agua libre y una corriente gaseosa que contiene hidrocarburos normalmente gaseosos y sulfuro de hidrógeno, se pone en contacto íntimo a contracorriente con dicha mezcla líquida en una zona de reacción a una temperatura sustancialmente dentro de la gama de 24 a 10 121º C y a una presión a la cual el disolvente hidrocarburado se mantiene en la fase líquida, de manera que se formen azufre y agua por reacción del dióxido de azufre y del sulfuro de hidrógeno en contacto con dicho disolvente saturado de agua y 15 dicha agua libre.

20 5º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 4º, en el cual una corriente del hidrocarburo disolvente se introduce en la zona de reacción en un punto intermedio al punto de introducción de la mezcla de agua y disolvente hidrocarburado que contiene dióxido de azufre y el punto de retirada de gas no reaccionado desde dicha zona y se hace pasar en contracorriente con el gas que asciende en dicha zona de reacción, se 25 retira gas sustancialmente libre de sulfuro de hidrógeno desde la parte superior de la zona de reacción y se retira del fondo de dicha zona de reacción una corriente de papilla de azufre en 30

253490



una mezcla de agua y de disolvente hidrocarburado y luego se separa azufre desde dicha corriente de papilla.

5 6º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 5º, en el cual la corriente de papilla retirada de la zona de reacción es separada en una zona de separación de la papilla en una corriente de hidrocarburo disolvente sustancialmente libre de azufre granular y una corriente de agua que contiene azufre granular en forma de papilla y disolvente hidrocarburado arrastrado, dicha corriente de agua se calienta en una zona de fusión del azufre 10 en medida suficiente para fundir el azufre y separar la corriente en una fase hidrocarburada, una fase acuosa y una fase de azufre fundido, dicha fase hidrocarburada se retira de dichas fases de azufre y agua y se enfría y se hace circular de nuevo a continuación a dicha zona de separación de la papilla.

15 7º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 6º, en el cual la corriente de hidrocarburo disolvente separada en la zona de separación de la papilla es libertada por destilación fraccionada de los componentes que hierven por debajo del hidrocarburo disolvente, el disolvente así regenerado se enfría luego en medida 20 suficiente para formar partículas de azufre sólido a partir del azufre disuelto en el disolvente hidrocarburado y se devuelve a la zona de reacción una corriente del disolvente resultante que contiene semillas de azufre.

25 8º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 6º, en el cual la fase acuosa se retira por separado de la zona de fu-

253490

19 DIC



sión del azufre y una corriente de dicha fase acuosa se mezcla luego con la corriente de hidrocarburo disolvente que contiene dióxido de azufre y que fluye a la zona de reacción.

5 9º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 6º, en el cual la fase de azufre fundida se retira por separado de la zona de fusión del azufre y una parte de dicha fase de azufre se convierte después por combustión con aire en el gas que contiene dióxido de azufre y que es llevado a contacto con hidrocarburo disolvente sustancialmente seco para la absorción de dióxido de azufre en el último.

10 10º.- Un procedimiento para la producción de azufre.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

19 DIC. 1959

P. A.

ACV.

