

256964

30



256964

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a una solicitud de patente de invención por veinte años, para España y sus Posesiones, por UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCCION DE BISULFURO DE CARBONO Y SULFURO DE HIDROGENO POR REACCION DE AZUFRE Y GAS DE HIDROCARBURO A ALTA TEMPERATURA, a favor de la entidad FOOD MACHINERY AND CHEMICAL CORPORATION, de nacionalidad estadounidense, residente en Nueva York, 161 East 42nd Street (Estados Unidos)

- - - - -

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de bisulfuro de carbono y sulfuro de hidrógeno por medio de la reacción del azufre con hidrocarburos, en una reacción no catalítica, a presión y temperatura elevadas, siendo un perfeccionamiento del procedimiento no catalítico practicado por la propia entidad solicitante.

De conformidad con ello, el bisulfuro de carbono puede producirse en forma comercial que resulte interesante, mediante la reacción de vapor de azufre e hidrocarburos a

-2-

25000



10

presiones por encima de 3 atmósferas, y a temperaturas que oscilan entre los 450° y los 700° y un tiempo de retención entre 6 segundos y 1.2 minutos, sin necesidad de utilizar un catalizador.

15

En los procedimientos comerciales de producción del bisulfuro de carbono por medio de la reacción de sulfuro e hidrocarburos, bien con reacción catalítica o no, a con una combinación de ambas, se han utilizado presiones desde 3 hasta 7 atmósferas, y separar el azufre no reaccionado del bisulfuro de carbono y del sulfuro de hidrógeno formados, condensando en primer término los vapores de azufre hasta obtener con ellos azufre fundido, depurando después los gases no condensados conteniendo bisulfuro de carbono y sulfuro de hidrógeno con azufre fundido fluyendo a contracorriente o a través de una columna de chapa o empaquetada, depurando a continuación los gases en otra columna de chapa o empaquetada, con condensado de bisulfuro de carbono reciclado hasta extraer los últimos vestigios de azufre, condensando después la mayor parte del bisulfuro de carbono desde la corriente gaseosa y extrayendo el bisulfuro de carbono remanente por medio de la depuración de la corriente de gas no condensado en otra columna de chapa o empaquetada, con un aceite escasamente absorbente, hasta obtener el bisulfuro de carbono y desde donde el bisulfuro de carbono absorbido se separa a continuación por destilación, tras lo cual, el gas de sulfuro de hidrógeno se pasa a un sistema de recuperación del azufre, por ejemplo, tipo Claus, calentándose el aceite absorbente para destilar y recobrar el bisulfuro de carbono absorbido desde allí.

20

25

30

35

40

Conforme a lo expuesto, este procedimiento resulta innecesariamente complicado, precisándose muchas piezas de



156984 306

un equipo costoso, así como operación y entretenimiento del mismo.

45

Uno de los objetos de esta invención consiste en un procedimiento simplificado para la producción de bisulfuro de carbono y de sulfuro de hidrógeno mediante reacción de sulfuro e hidrocarburos, manteniéndose presiones tales sobre los gases reactantes, que la reacción del vapor de azufre y el gas de hidrocarburo, tenga lugar por completo dentro del horno de reacción, sin precisar de un espacio reactor externo, y produciéndose la separación del azufre no reaccionado y del bisulfuro de carbono del sulfuro de hidrógeno en forma muy simplificada, eliminándose el uso de un depurador de azufre fundido y de un depurador de azufre de bisulfuro de carbono, para extraer el vapor de azufre de la corriente de gas.

50

55

60

65

De acuerdo con la presente invención se ha averiguado que si la presión de funcionamiento en el horno de caldeo se mantiene sobre 10 atmósferas, y preferentemente próxima a las 20 atmósferas, puede obtenerse fácilmente una conversión del 95% de carbono presente en el metano, en bisulfuro de carbono, en el horno de caldeo, y que el bisulfuro de carbono y el sulfuro no reaccionado se separen del sulfuro de hidrógeno, principalmente a la presión de funcionamiento del horno y a temperaturas por sobre el punto de fusión del sulfuro y del bisulfuro de carbono últimamente separado del azufre no reaccionado, a presión elevada, obteniéndose así un procedimiento mucho más económico y simplificado.

70

Refiriéndonos a los dibujos que esquemáticamente muestran ejemplos de realización de la invención, sin carácter limitativo,

La fig. 1 muestra el esquema para el procedimiento

-4-

2569640



75

en el que el azufre no reaccionado y el bisulfuro de carbono formado se condensan y separan del sulfuro de hidrógeno en una columna estabilizadora operando a una temperatura por encima del punto de fusión del azufre, a excepción de la parte superior de la misma, separándose después el bisulfuro de carbono y recuperándose el azufre,

80

La fig. 2 ofrece un esquema similar en el que la mayor parte del azufre no reaccionado se condensa fuera de la corriente gaseosa de la salida del horno con anterioridad a su entrada en la columna estabilizadora.

85

La fig. 3 muestra una modificación ulterior en la que se utiliza un filtro en el que se depositan los sólidos procedentes de la corriente gaseosa, habiéndose eliminado las bombas.

90

Según la fig. 1, el gas de hidrocarburo, formado principalmente de metano, desde la línea (1), y el azufre fundido desde la línea (2) mezclados con el azufre reciclado desde la línea (23) para proporcionar la alimentación de azufre (60) son llevados al interior de un horno (3) y calentados en los tubos del mismo hasta conseguir la temperatura de la reacción, preferentemente entre los 450° y 700° manteniéndose sometidos a presión de unas 200 at. para conseguir una conversión de, aproximadamente, un 95% del metano en bisulfuro de carbono y sulfuro de hidrógeno, en un periodo de retención entre los 35 y 55 segundos. Cuando se trabaja en estas condiciones, la temperatura del gas de salida desde el horno, será de unos 640°C; la proporción de metano-azufre, debe ser estaquiométrica, es decir, 126 libras de azufre a 16 libras de metano, si bien pueden utilizarse relaciones distintas, bien sea por encima o por debajo de la que se ha señalado.

95

100



105

Normalmente se utiliza un exceso estequiométrico de azufre entre 1 a 10 %. Estas condiciones de operación pueden variar en un amplio campo de acción, a pesar de lo descrito, y condorme se detalla a continuación. Los tubos del horno (3) no precisan ser todos de igual diámetro, así como tampoco se exige expresamente un horno tubular en configuración.

110

Desde el horno (3) la corriente gaseosa de reacción fluye a través del recorrido de la línea (4) hasta aproximadamente el punto medio de la columna estabilizadora (5), que puede ser una columna empaquetada o de chapa, preferentemente empaquetada. La columna (5) actúa a una temperatura de unas 19 at. siendo la presión de entrada del horno menor ante una caída de presión de aproximadamente 1 at. y con una temperatura de unos 100°C en la parte superior y de 180°C en el fondo, y de 150°C de entrada. En un funcionamiento normal de una columna de chapa, toda la columna (5)

115

120

a excepción de la parte superior de las dos cubetas, están por sobre el punto de fusión del azufre a 20 at., actuando la parte superior a unos 100°C a 20 at. Se utiliza un número suficiente de chapas o espacio suficiente por encima de la chapa de alimentación, para que el azufre no reaccionado en los gases de salida del horno, se separe de la corriente gaseosa por encima del punto de fusión de 120°C separándose en la columna 5 el azufre no insoluble que pudiera originar obstáculos.

125

130

Desde la parte superior de la columna (5) la corriente gaseosa superior, conteniendo  $H_2S$  y  $CH_4$  no reaccionado y pequeñas cantidades de  $CS_2$  fluye a través de la línea (6) hasta el condensador (7) que actúa a unos 38°C de temperatura o algo menos, La temperatura mínima del condensador (7) debe ser de unos 27°C a 20 at, porque de otra manera

-6-

56967 30



135

todo el  $H_2S$  se condensaría en el condensador. Este condensador se adapta preferentemente para mantener un nivel (7a) de condensado líquido dentro del mismo. Desde el condensador (7) fluye la corriente gaseosa no condensada a través de la línea (8) hasta un punto de recuperación del  $H_2S$  en tanto que el condensado fluye a través de la línea (9) hasta un colector de reflujo (10) desde el que se bombea mediante la bomba (11) a través de la línea (12) de regreso hasta la parte superior de la columna (5) constituyendo así la corriente de reflujo.

140

145

El azufre condensado y el bisulfuro de carbono fluyen desde la parte inferior de la columna (5) a través de la línea (13) en la que se aparta hasta el dispositivo de re-hervido (14) donde se revaporiza y se envía hacia la parte inferior de la columna, fluyendo el resto a través de la línea (15) y penetrando en el alambique terminando (16) aproximadamente en el punto medio.

150

155

El alambique terminado (16) en cuanto a la versión que aquí se describe, actúa preferentemente a una presión de 7 at. y a temperatura en su grado máximo de  $120^{\circ}C$ ; el rehervidor (25) actúa a una temperatura de unos  $180^{\circ}C$  siendo la correspondiente al punto de entrada del alambique (16) de unos  $122^{\circ}C$ , para vaporizar el bisulfuro de carbono del azufre.

160

165

Desde la parte superior del alambique fluye la corriente gaseosa que contiene el bisulfuro de carbono, a través de una línea (17) hasta el condensador (18) que actúa a una temperatura de  $45^{\circ}C$  o algo menor, y que está adaptado preferentemente para mantener un nivel de condensado líquido (18a) en el mismo. El  $CS_2$  condensado a fluye desde el condensador (18) a través de la línea (19) hasta un co-



170

lector de reflujo (20) a partir del cual, una parte es bombeada mediante la bomba (21) a través de la línea (22) hacia la parte superior del alambique (16) proporcionando así una corriente de reflujo en la citada parte superior en tanto que el remanente fluye a través de la línea (23) hasta un sistema de lavado cáustico, almacenándose después.

175

Separado por este procedimiento el sulfuro de hidrógeno, el bisulfuro de carbono y el azufre, no es preciso utilizar un sistema de absorción de aceite, pudiéndose enviar directamente el almacenamiento después del lavado continuo cáustico, el bisulfuro de carbono de pureza comercial. La recuperación del bisulfuro de carbono se simplifica grandemente y la pérdida de bisulfuro de carbono en el sistema de recuperación del sulfuro de hidrógeno a través de la línea (8), difiere en muy poco de la que tiene lugar cuando se separan primeramente el bisulfuro de carbono y el sulfuro de hidrógeno del azufre condensado, separándose después entre ellos mismos, de acuerdo con los procedimientos de recuperación anteriores.

180

185

El azufre condensado conteniendo bisulfuro de carbono en pequeña cantidad, fluye desde la parte inferior del alambique (16) a través de la línea (24) hasta el rehervidor (25) donde parte del bisulfuro de carbono se revaporiza y envía hacia atrás dentro de la parte inferior del citado alambique (16) a través de la línea (26) resultando el azufre considerablemente no volátil, a la temperatura y presión del rehervidor, bombándose por medio de la bomba (27) al azufre y cualquier bisulfuro de carbono remanente en el mismo

190

195

a través de la línea (28) dentro de la línea de alimentación (2) para proporcionar la corriente (60) de alimentación de azufre, que lleva hasta el interior del horno (3). Existe

- 8 -

3800000 30



también una línea (28a) de purificación para que, en caso necesario, el azufre procedente del sistema, se purifique.

200

Si se lleva a efecto la separación entre el azufre y el bisulfuro de carbono, del sulfuro de hidrógeno conforme a lo descrito, y se separan después el azufre del bisulfuro de carbono, no se precisa un separador de destilación o destilador de bisulfuro de carbono para la destilación del azufre, simplificándose considerablemente el procedimiento de relación con la recuperación, con respecto a los procedimientos anteriores de separación del azufre.

205

En los dibujos se han indicado esquemáticamente varios controles muy conocidos, en las formas siguientes:

210

En la parte superior de la columna (5) un transmisor de temperatura (30) transmite ésta registrándola en la parte superior de dicha columna, al controlador de presión (31) controlando así el flujo de la corriente de alta presión a través de la línea (32) hasta el re-hervidor (14). Sobre la línea (8) que va desde el condensador (7) hay una válvula (33) de control de presión de retroceso, que accionándose desde el condensador (7) mantiene en ese punto la presión de retroceso que se desea. El transmisor (34) de temperatura en la línea (8) transmite el registro de temperatura en este punto para volver a situar el controlador de nivel (35) que actúa sobre la válvula (36) de control para regular el nivel del condensado (7a) en el condensador citado. Un transmisor de nivel (37) transmite el nivel del condensado desde el condensador (7) hasta el controlador (35) de nivel. El controlador (38) de nivel conectado al colector de reflujo (10) controla la válvula (39) para regular el flujo del reflujo hacia la parte superior de la columna (5) y el controlador (40) de nivel controla la válvula (41) que a su vez controla el flujo del azufre y del bisulfuro de carbono des-

215

220

225



256964

230

de la parte inferior de la columna (5) hasta el alambique (16) a través de la línea (15).

235

Desde el condensador (18) un transmisor de presión (42) y otro de nivel (43) controlados por el nivel del condensado (18a) en el condensador (18) transmiten sus registros al controlador (44) de nivel, que a su vez controla el funcionamiento de la válvula (45) en la línea (19). Mediante un transmisor de flujo (46) que recibe las señales de flujo desde una placa (47) abierta en la línea (22) se controla al controlador (48) de reflujo para que la válvula (49) controle a su vez el flujo del reflujo a través de la línea

340

(22). Un controlador (50) de nivel, actuando desde el colector de reflujo (20) controla a la válvula (51), para regular el flujo de bisulfuro de carbono a través de la línea (23) hasta el sistema de recuperación del bisulfuro de carbono en tanto que el controlador de nivel (52) accionado desde el re-hervidor (25), controla a la válvula (53) para regular el flujo del azufre reciclado a través de la línea (28) de regreso hasta la línea (60) de alimentación que conduce al horno (3). Todo lo expuesto constituye un procedimiento normal de sobra conocido en el mercado.

345

350

La versión del procedimiento mostrada en la fig. 2 es esencialmente similar a la descrita e ilustrada en relación con la fig.1, a excepción de la omisión del alambique (16) y de las partes a él conectadas, habiéndose dado los mismos números en ambos dibujos a las partes semejantes. El

355

procedimiento que se muestra en la fig. 2 difiere del de la fig. 1 en que se inserta un condensador de azufre en la línea (4) desde el horno hasta la columna estabilizadora (5), sin otra variante, lo cual hace que en esencia, el proceso sea el mismo. Con esto se consigue una disminución del

- 10 -

30



260

flujo de azufre hacia la columna (5) disminuyéndose también la cantidad de calor sobre la columna (5) y su condensador (7) permitiendo una reducción tanto en la medida como en la configuración de ambas partes. Asimismo permite que se suprima el alambique (16) y si bien el  $CS_2$  producido contendrá aproximadamente un 5% de azufre, tal  $CS_2$  puede utilizarse sin una eliminación posterior del azufre en la producción de tetracloruro de carbono, o posterior del azufre, sin otros procedimientos de los que la presencia de una pequeña cantidad de azufre no signifique inconveniente alguno.

265

270

Confirme la fig. 2, la corriente gaseosa de reacción fluye desde el horno (3) a través de la línea (4) hasta un condensador (55) donde se enfría para producir azufre fundido por medio del calor indirecto intercambiado con el agua que fluye del condensador. El condensador (55) actúa a una temperatura entre los 150-160°C. El vapor producido se recupera y utiliza en el procedimiento, separándose el azufre condensado de la corriente gaseosa en un depósito (56) y reciclándose por medio de la bomba (57) a través de las líneas (28b) y (28) de regreso hacia la línea (60) de alimentación del azufre. Por medio de un controlador de nivel (58) se controla la válvula (59) y a su vez se regula el flujo del azufre reciclado desde el depósito (56) de regreso hacia la línea de alimentación del azufre.

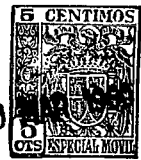
275

280

285

Desde el depósito (56) fluye la corriente gaseosa de reacción conteniendo aún algo de azufre, yendo a través de la línea (4a) dentro de la placa de alimentación de la columna estabilizadora (5) desde donde el procedimiento de separación y recuperación de  $H_2S$ ,  $CS_2$  y el azufre remanente es el mismo que el descrito respecto a la columna (5) de la fig. 1, pero debido a que la mayor parte del calor de los gases del horno se ha extraído de la corriente gaseosa

290



295

de reacción en el condensador (55) , tanto la medida de la columna estabilizadora (5) como la del condensador (7) pueden reducirse considerablemente simplificándose sus realizaciones, reduciéndose también la cantidad de azufre que fluye a través de la línea (15) hasta un 5% de  $CS_2$  que fluye a través de esta línea para que el alambique (16) y las piezas que de él actúan, puedan suprimirse. Si se desea, puede utilizarse, sin embargo, el alambique (16) en relación con el procedimiento de la fig. 2

300

305

La temperatura y presión a que trabajó la columna (5) permanecen esencialmente iguales a lo detallado respecto a la fig. 1. El bisulfato de carbono que fluye a través de la línea (15) puede pasar directamente para su almacenamiento pudiendo utilizarse directamente para la producción del tetracloruro de carbono, en el que cualquier azufre contenido en el mismo se separa y recupera automáticamente, o bien puede procederse en un alambique similar al (16) de la fig. 1, o de otras maneras varias para extraer del mismo el azufre residual.

310

315

La fig. 3 muestra una variante de realización en la que la corriente gaseosa de reacción que viene desde el horno (3) fluye a través de la línea (4) hasta un filtro (4b) que contiene un lecho poroso (4c) de asientos o similares, en el que cualquier sólido que se encuentre en la corriente gaseosa queda filtrado, pasando después a un condensador 55a, de azufre, en el que se condensa el azufre de la corriente gaseosa por el cambio de calor indirecto con el agua que pasa a través del condensador. El condensador (55a) actúa a una temperatura de unos 150-160°C recuperándose el vapor producido y utilizándose en el procedimiento. Un control (61) de presión de retroceso mantiene la presión que se desea en el agua, en el condensador (55a) actuando desde

320



~ 12 - 569

325

la línea de vapor del condensador citado. El condensador de azufre se sitúa preferentemente encima del horno (3) para que el azufre condensado fluya por efecto de la gravedad a través de la línea (28c) dentro de la línea (2) de alimentación del azufre.

330

Desde el condensador (55a) de azufre fluyen los gases no condensados ( $H_2S$  y  $CS_2$ ) a través de la línea (4d) dentro de una combinación líquida en el recipiente (62) donde estos gases se descargan preferentemente por bajo del nivel de la combinación líquida (62a) para separar después los sólidos y las materias inútiles de la columna gaseosa de

335

$H_2S$  y  $CS_2$ . Por medio de una válvula de freno (4a) sobre la línea (4d) se evita cualquier retroceso de flujo a través de la línea (4d). Desde el recipiente (62) fluye una corriente líquida y gaseosa a una temperatura de unos  $150^{\circ}C$  a través de la línea (63) hasta la placa de alimentación de la

340

columna estabilizadora (5a). El líquido que hay en el recipiente (62) se mantiene a nivel con la línea (63) principalmente a causa de la salida desde la línea (63) para que cualquier azufre que pase a través de la línea (4d) fluya con la corriente de flujo principal dentro de la columna (5a) no recogiendo en el recipiente (62).

345

El bisulfuro de carbono condensado en la parte superior de la columna estabilizadora (5a) con algo de sulfuro de hidrógeno disuelto en ella, se recoge en una pequeña prensa (63a) en la columna (5) y fluye hacia atrás, a través de

350

la línea (63b) dentro del recipiente (62) donde se revaporiza por la acción de los gases calientes que pasan a través del citado recipiente (62). Mediante un controlador (64) de flujo, que actúa desde el recipiente (62) o desde la línea (63b) se controla la válvula (64a) en la línea (63b) que a su vez controla el flujo del líquido desde la línea (63b)

355



hacia el interior del recipiente (62). Cualquier exceso de bisulfuro de carbono que flua al interior de la pequeña prensa (63a) la rebosará y se irá hacia la columna (5a) donde será revaporizada en la parte inferior de la citada columna.

360

La columna (5a) actúa a una presión de unas 19 at. cuando la presión en el horno se mantiene a 20 at. La temperatura en la columna (5a) se mantiene a unos 100°C en la parte superior y a unos 180°C en la inferior. Se utiliza suficiente número de placas o espacio necesario sobre la placa de alimentación, para que cualquier cantidad de azufre no reaccionado que no se haya condensado en el condensador (55a) se separe de la corriente gaseosa por encima del punto de fusión, separándose en la columna (5a) el azufre no soluble. La cantidad de azufre que hay en el gas que penetra en la columna (5a) es mínima.

365

370

Desde la parte superior de la columna (5a) fluye la corriente gaseosa superior, conteniendo  $H_2S$ ,  $CH_4$  no reaccionado y pequeñas cantidades de  $CS_2$  a través de la línea 6a hasta el condensador (7b) que actúa a una temperatura de unos 38°C o algo inferior. Este condensador está adaptado para mantener un nivel de condensado líquido (7c) dentro de dicho condensador. Desde el condensador (7b) fluye la corriente gaseosa no condensada, a través de la línea (8a) hasta el sistema de recuperación ( $H_2S$ ) en forma similar al sistema denominado "Claus" de recuperación de azufre, y el condensado fluye a través de la línea (9a) hasta el colector (10a) de reflujo, y desde éste, por efecto de la gravedad, a través de la línea (12a) va a la parte superior de la columna (5a) constituyendo así la corriente de reflujo.

375

380

385

El bisulfuro de carbono y azufre condensado fluye desde la parte inferior de la columna (5a) a través de la lí-



- 14 - 25000 30

390

nea (13a) para, desde allí, separarse hacia el re-hervidor (14a) donde se vaporiza y se envía de regreso hacia la parte inferior de dicha columna (5a) fluyendo el remanente a través de la línea (15a) y penetrando en el alambique (16a) aproximadamente por su punto medio

395

En la versión de la fig, 3a el alambique (16a) se hace actuar preferentemente a una presión de unas 7 at. y temperatura de unos 120°C actuando el rehervidor (25a) a unos 180°C, y siendo de unos 122°C la correspondiente al alambique (16a) en el punto de entrada, para vaporizar y separar el bisulfuro de carbono de cualquier azufre que pudiera permanecer en dicho bisulfuro de carbono, en dicho punto.

400

405

Desde la parte superior del alambique (16a) fluye la corriente gaseosa conteniendo bisulfuro de carbono a través de la línea (17a) hasta un condensador (18b) que actúa a una temperatura de unos 45°C o algo inferior, y que con preferencia está adaptado para mantener un nivel (18c) de condensado líquido en su interior. El condensado CS<sub>2</sub> fluye desde el condensador (18b) a través de la línea (19a) hasta un colector (20a) de reflujo desde donde una parte fluye por efecto de la gravedad a través de la línea (22a) de regreso hacia la parte superior del alambique (16a) proporcionando así una corriente de reflujo en la parte superior de dicho alambique (16a) en tanto que el remanente fluye a través de la línea (23a) hasta un sistema de lavado cáustico almacenándose después.

410

415

De la misma manera que en la variante de la fig. 1, por el procedimiento de separación del sulfuro de hidrógeno, del bisulfuro de carbono y del azufre, conforme se ha expuesto no es necesario sistema alguno de absorción de aceite,

256984

30



420

pudiéndose enviar bisulfuro de carbono de pureza comercial directamente para el almacenamiento, después de un lavado cáustico. La recuperación del bisulfuro de carbono se simplifica considerablemente, careciendo de importancia decisiva la diferencia existente entre la pérdida del bisulfuro de carbono cuando va hacia el sistema de recuperación del sulfuro de hidrógeno a través de la línea (8a) de la que tiene lugar cuando se separan primeramente el bisulfuro de carbono y el sulfuro de hidrógeno del azufre condensado, separándose después entre ellos, de conformidad con los procedimientos de recuperación anteriores.

425

430

La pequeña cantidad de azufre condensado que contiene algo de bisulfuro de carbono, fluye desde la parte inferior del alambique (15a) a través de la línea (24a) hasta el rehervidor (25a) en el que se revaporiza parte del bisulfuro de carbono, retrocediendo hacia la parte inferior del alambique (16a) a través de la línea (26a) siendo el azufre no volátil, a la temperatura y presión del citado rehervidor y fluyendo tanto el azufre como cualquier bisulfuro de carbono que pudiera permanecer en él y estuviera recogido en el citado rehervidor (25a) a través de la línea (28d) hasta una unidad Claus de recuperación de azufre, donde se recupera, al igual que el azufre recuperado desde el sulfuro de hidrógeno, fluyendo a través de la línea (8a).

435

440

Los controles se muestran esquemáticamente en la Fig.3, siendo similares a los de la fig. 1.

445

En la parte superior de la columna (5a) un transmisor de temperatura (30a) transmite el registro de temperatura de la parte superior de la columna al controlador de presión (31a) controlando así el flujo del vapor de alta presión a través de la línea (32a) hasta el rehervidor (14a). En la línea (8a) que conduce desde el condensador (7b) hasta

450



30

-16-

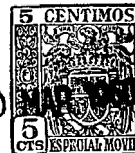
455 su punto correspondiente, una válvula (33a) de control de presión de retroceso, accionada desde el condensador (7b) mantiene en ese punto la presión conveniente de retroceso. El transmisor (34a) de temperatura, sobre la línea (8a) transmite en este punto el registro de temperatura para situar convenientemente el controlador de nivel (35a) que acciona a la válvula (36a) de control para controlar a su vez el nivel del condensador (7c) en el condensador (7b). Mediante un transmisor (37a) de nivel, se transmite el registro de nivel del condensado, desde el condensador (7b) hasta el controlador de nivel (35a). Por medio del controlador (38a) de nivel conectado al colector (10a) de reflujo, se controla la válvula (39a) para regular el flujo hacia la parte superior de la columna (5a) y el controlador (40a) de nivel, controla la válvula (41a) para controlar el flujo del bisulfuro de carbono y azufre, desde la parte inferior de la columna (5a) a través de la línea (15a) hacia el alambique (16a).

470 Desde el condensador (18b) tanto un transmisor (42a) de presión como otro (43a) de nivel, controlados por el nivel del condensador (18c) en el condensador (18b) transmiten sus registros al controlador (44a) de nivel que controla el funcionamiento de la válvula (45a) sobre la línea (19a). Un transmisor (46a) de flujo que recibe señales de éste desde una placa (47a) con abertura sobre la línea (22a), se controla el controlador (48a) de flujo, para que la válvula (49a) controle el flujo del reflujo a través de la línea (22a). Un controlador (50a) de nivel que actúa desde el colector (20a) de reflujo, controla la válvula (51a) para regular el flujo del bisulfuro de carbono a través de la línea (23a) hasta el sistema de recuperación del bisulfuro de carbono, y un controlador (52a) de nivel que

475

480

250954 30



455

actúa desde el rehervidor (25a), controla la válvula (53a) para regular el flujo de azufre a través de la línea (28d) hasta la unidad Claus de recuperación de azufre (no reseñada en los planos). Conforme la versión de la fig. 1, todos estos aparatos y procedimientos son normales.

460

En la versión de la fig. (3) todas las bombas sobre las líneas de funcionamiento principales, a continuación del horno (3) se han eliminado, y entre el filtro (4b) y el dispositivo para recoger las materias de desperdicio (ambos elementos sobre el recipiente (62) se asegura que dichos desperdicios no se acumulen sobre las líneas de funcionamiento o en las columnas (5a) y (16a). En las cubiertas tanto del filtro como del recipiente (62) hay unas aberturas de limpieza que no aparecen en la figura.

465

470

Si bien resulta preferible que el procedimiento correspondiente a las versiones de las figs 1, 2 y 3, a una presión de 20 at. a la entrada del horno, pueden utilizarse presiones del orden de las 10 at. con algunos elementos capaces de producir un enfriamiento adicional en los condensadores 7 ó 7b y hervor adicional en los rehervidores (14-14a)

475

Se prefieren temperaturas entre los 450 y los 700°C pero pueden llegarse hasta 750°C o más, si bien en este caso la vida del tubo es más corta. Con presión aumentada pueden aumentarse también las velocidades de reacción. Por ejemplo, puede asegurarse una conversión al 70% de metano en bisulfuro de carbono y sulfuro de hidrógeno a una temperatura de 750°C y presión de 20 at. y una velocidad de reacción de 1800 horas, para reconversiones de metano de 70%

480

al 95%, la velocidad de reacción puede variar entre 2000 y 200 horas recíprocamente, dependiendo de la presión, temperatura y realización que se desee. Si se disminuye la velocidad de reacción y se aumenta el tiempo de retención, puede

-18-

30



485 puede asegurarse una conversión por encima del 95%. El tiempo de retención puede variar entre 6 segundos y 1.2 minutos.

La velocidad de reacción según se utiliza aquí, se define como la relación entre el volumen total de gases (vapor azufroso calculado conforme la modificación S<sub>2</sub>) a 490 temperatura de 0°C u 760 mm de presión, que pasan a través de una zona de reacción por hora, y el volumen de la zona de reacción.

Si bien se prefiere un gas con elevada cantidad de metano, puede utilizarse un gas de hidrocarburo saturado, 495 tal como el gas natural, conteniendo etano, propano, butano, pentano, etc., siempre que el porcentaje de los hidrocarburos más elevados esté por debajo del que origina excesivo ensuciamiento del equipo. Debido a que no se precisan lechos catalíticos, puede admitirse un porcentaje más elevado de 500 homólogos superiores que en una reacción catalítica.

EJEMPLO I

La medida del horno, así como las correspondientes a la columna estabilizadora, alambique, condensadores, etc., variarán con la capacidad del modelo. La medida que se 505 pone a continuación producirá unas 90 toneladas diarias por día de corriente, de bisulfuro de carbono.

Se dispuso en el interior de un horno según la fig. 1, metano y azufre en la proporción de 1739 libras de metano y 13.902 libras de azufre, por hora. El citado horno, dotado de una sección precalentadora gaseosa, consistente en 510 unos 200 pies lineales de tubo y con un área precalentadora de metano, de unos 187 pies cuadrados, y un volumen de unos 10.5 pies cúbicos y sección de reacción de azufre, y caldeo del mismo, consistente en unos 750 pies lineales de tubo, con



256964

515

un área de unos 1300 pies cuadrados y un volumen de unos 107 pies cúbicos. Los tubos se calentaron para mantener una temperatura gaseosa de salida de unos 640°C; dichos tubos deben ser fabricados preferentemente en acero inoxidable en las secciones correspondientes al caldeo del azufre y a la reacción. A una presión de entrada en el horno, de 20 at, la velocidad de reacción a través de la sección de reacción y caldeo del azufre, es de 1089 pies cúbicos por gas, por pie cúbico de volumen, por horno y hora, o 1089 horas medidas en las condiciones normales. El tiempo de retención para las condiciones de funcionamiento actuales, es de 37.3 segundos, siendo la conversión de metano, de un 95%.

520

525

530

535

La velocidad de reacción puede aumentarse y el tiempo de retención disminuirse, de un 10 a un 20% si la temperatura de la pared del tubo se aumenta o si se admite una conversión interior. Por ejemplo, para disminuir el tiempo de retención en un 10% se rebajará la conversión a un 90% y para disminuir el tiempo de retención en un 20% se rebajará la conversión hasta un 80%. Cuando se dé el caso de que la velocidad de reacción se disminuya y se aumente el tiempo de retención, se aumentará la conversión hasta el 95%.

540

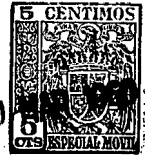
Desde el horno (3) actuando conforme a lo descrito anteriormente, fluyen los gases respectivos a través de la línea (4) hasta el estabilizador (5) ó (5a) consistiendo aproximadamente en 87 lbs/h. de  $CH_4$  no reaccionado, 695 lbs/h de azufre no reaccionado, 7019 lbs/h de  $H_2S$  y 7840 lbs/h. de  $CS_2$ .

545

Las condiciones de operación para la columna estabilizadora (5) ó (5a) y para el alambique (16 ó 16a) vienen determinadas por el punto de ebullición de los materiales que se han de separar con la presión de funcionamiento.

El punto de ebullición de una solución saturada de

- 20 -



H<sub>2</sub>S CS<sub>2</sub> es una función de la fracción molecular de cada uno de ellos así como de la presión total. Por ejemplo CS<sub>2</sub> puro tiene los siguientes puntos de ebullición

560	6 at.	113°C
	10 at.	137°C
	20 at.	175°C

Sin embargo, si una molécula de H<sub>2</sub>S se encuentra en su fase líquida con 9 moléculas de CS<sub>2</sub> los puntos de ebullición quedan reducidos a los siguientes:

565	6 at.	72°C
	10 at.	99°C
	20 at.	142°C

Por consiguiente, las temperaturas varían en el estabilizador (5) ó (5a) desde la parte superior a la inferior, dado que la proporción de H<sub>2</sub>S á CS<sub>2</sub> en el líquido varía desde la parte superior a la inferior, a la presión de funcionamiento. La temperatura de 150°C en la placa de entrada es una temperatura de equilibrio cuando todo el calor sensible de

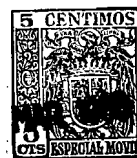
los gases, por encima de esta temperatura, se ha disipado a consecuencia de la evaporación del líquido H<sub>2</sub>S y CS<sub>2</sub> lo que tendrá lugar dentro y sobre el platillo de entrada. En el caso en que los gases se enfríen con anterioridad a los estabilizadores (5-5a) debe proporcionarse calor adicional

en el rehervidor (14-14a) para que haya suficiente cantidad de vapor CS<sub>2</sub> capaz de conservar la temperatura en el punto de entrada, sobre el punto de fusión del azufre. Por ejemplo, cuando exista una presión total de 20 at. es imprescindible una molécula de vapor CS<sub>2</sub> en el centro de la

columna, por cada 2.55 moléculas de vapor de H<sub>2</sub>S para que la columna se conserve en el punto de entrada por encima de

256994

30



590

595

600

605

610

615

los 120°C. En la fig. 1ª en la que los gases del horno no se han enfriado con anterioridad al estabilizador, el calor sensible de estos gases hará hervir el suficiente CS<sub>2</sub> (que ha sido sometido a reflujo de regreso a la columna) para proporcionar una temperatura de 150°C en el punto de entrada y una temperatura sobre los 120°C en todo lo demás, a excepción de los dos platillos superiores de la columna. Si la presión es de 10 at. se precisa disponer de 1.93 moléculas de CS<sub>2</sub> por cada molécula de H<sub>2</sub>S para mantener la temperatura de 120°C. Dado que el calor sensible de los gases del horno evapora CS<sub>2</sub> el procedimiento de la fig. 1 en el que estos gases no se enfrían, permite utilizar un re-hervidor más pequeño que el correspondiente a las figs, 2 y 3 en que el cuerpo del azufre se ha extraído de los gases enfriándolos hasta 150°C-160°C en el condensador (55) ó (55a).

El uso de una presión más elevada también facilita la separación del CS<sub>2</sub> y del H<sub>2</sub>S y del CH<sub>4</sub> no reaccionado, en su trayectoria hacia el sistema de recuperación del sulfuro de hidrógeno. Por ejemplo, si se recupera el H<sub>2</sub>S y se convierte en azufre en una unidad tipo Claus, de recuperación de azufre, se ofrecen los compuestos gaseosos siguientes fluyendo a través de la línea (8) ó (8a) hasta la unidad Claus, desde el condensador (7) ó (7b) mantenido a una temperatura de 38°C o tanto más inferior a la misma como pueda conseguirse con agua fría no refrigerada:

	20 at.	10 at.
H <sub>2</sub> S lb moléculas/hora	206	206
CH <sub>4</sub> " "	5.4	5.4
CS <sub>2</sub> " "	1.9	10.1
% de CS <sub>2</sub> perdido	1.85%	9.8%

Con una conversión del 95% para el ejemplo anterior

-22-

256934 30



620

625

630

635

640

645

650

se reciclan unas 695 libras de azufre por hora, a través de la línea (23) retrocediendo hacia el horno desde el alambique (16) fig. 1, y en su mayor parte desde el azufre condensado en el condensador (55) ó (55a) según las fig.s 2 y 3 . En la fig. 1 este azufre llevará 347 lbs. de CS<sub>2</sub> por hora. En la fig. 2 tan sólo por descuido se reciclarán cantidades de CS<sub>2</sub> si se utiliza el alambique (16) y ninguna en el caso de que éste se omita. El CS<sub>2</sub> reciclado hacia el horno tendrá algún valor reduciendo la viscosidad del azufre en el horno, pero el procedimiento no depende de ello. A una presión de 7 at. el alambique (16) ó (16a) actuará a temperatura de 120°C á 122°C en cualquier parte a excepción del rehervidor (25) ó (25a) donde la temperatura alcanza 180°C.

La presión se reduce a 7 at. en el alambique (61-16a) para que la concentración elevada de sulfuro (peso 76%) pueda alcanzarse en el rehervidor actuando éste sobre vapor de 400 lbs.

La composición de las corrientes que fluyen a través de las líneas (1,2,4,8,15,23,28 y 60) de la fig. 1 es aproximadamente como se expone a continuación cuando se actúa a presión de 20 at. en el horno (3) de caldeo, y 7 at, en el alambique (16-16a) a temperatura de 38°C en el condensador (7) ó (7b), a temperatura de unos 45°C en el condensador (18) ó (18b) y con la relación de alimentación dada al principio de este ejemplo, para una conversión del 95% de metano:

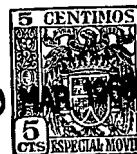
TABLA I

Línea	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>15</u>	<u>23</u>	<u>28</u>	<u>60</u>
CH <sub>4</sub> lb/h	1739		84	87				
S <sub>2</sub> lb/h		13206	695		695		695	13901
H <sub>2</sub> S lb/h			7018	7018				
CS <sub>2</sub> lb/h			8187	149	8038	7691	347	347.

La composición de las diversas corrientes que fluyen a través de las citadas líneas es aproximadamente como se

256934

30



655

expondrá seguidamente, cuando se actúa a una presión de 10 at. en el horno (3) de caldeo, y de 6 á 7 at, en el alambique (16) ó (16a) a temperatura de 15°C en el condensador (7-7b) y una temperatura de 45°C en el condensador (18-18b) y con la relación de alimentación dada al principio de este ejemplo para una conversión de 90% de metano:

TABLA II

Línea	1	2	4	8	15	23	28	60
CH <sub>4</sub> lb/h	1739		174	174				
S <sub>2</sub> lb/h		12511	1390		1390		1390	1390
H <sub>2</sub> S lb/h			6649	6649				
CS <sub>2</sub> lb/h			8122	191	7931		695	695

660

665

670

A una presión de 20 at. el condensador (7-7b) puede enfriarse lo suficiente por debajo de los 38°C para evitar pérdidas de CS<sub>2</sub> a través de la línea (8-8a) con agua fresca normalmente útil, de 28 á 35°C pero a presión de 10 at., el condensador (7-7b) precisará un enfriamiento de unos 15°C para evitar las ulteriores pérdidas de CS<sub>2</sub> en la corriente de H<sub>2</sub>S que fluye a través de la línea (8-8a). Las temperaturas de 15°C en el condensador (7 ó 7b) precisan normalmente el uso de la refrigeración artificial para poder proporcionar el enfriamiento necesario. Pueden utilizarse presiones por encima de 20 at. pero no son aconsejables.

675

680

Cuando se actúa según la fig. 2, a temperatura de 20 at., una temperatura de 150-160°C en el condensador (55) y temperatura de 38°C en el condensador (7) para una conversión del 95% de metano, la composición de las corrientes que fluyen a través de las líneas 1, 2, 4, 4a, 15, 28b y 60 de la fig. 2 es aproximadamente la que se representa en la página siguiente:

256984

30



-24-

TABLA III

Línea	1	2	4	4a	8	15	28b	60
CH <sub>2</sub> lb/h	1739		64	87	87			
S <sub>2</sub> lb/h.		13246	695	40		40	655	13901
685 H <sub>2</sub> S lb/h			7018	7018	7018			
CS <sub>2</sub> lb/h			8100	7840	149	7691	260	260

690 Cuando se actúa según la fig. 3 a presión de 20 at. una temperatura de 150-160°C en el condensador (55a) y temperatura de 38°C en el condensador (7b) para una conversión de 95% de metano, la composición de las corrientes que fluyen a través de las líneas (1,2,4,4d,8a,15a,23a,28c,28d 63 y 63b) es aproximadamente la siguiente:

Línea	1	2	4	4d	8a	15a	23a	28c	28d	63	63b
695 CH <sub>4</sub>	1739		87	87	87						87
S <sub>2</sub>		13246	695	40		40		655	40	40	
H <sub>2</sub> S			7018	7018	7018					7188	170
CS <sub>2</sub>			8100	7840	149	7691	7691	260	20	9340	1500

700 Finalmente sólo resta consignar que en la presente invención cabe cualquier variante de realización que no altere el espíritu de cuanto se ha descrito.

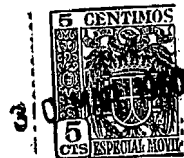
- - - -

705 NOTA - descrito suficientemente todo cuanto antecede, sólo resta consignar que lo que se declara propio y nuevo del solicitante es lo contenido en las siguientes

REIVINDICACIONES

710 1 - Un procedimiento para producción de bisulfuro de carbono y sulfuro de hidrógeno por reacción de azufre y gas de hidrocarburo a alta temperatura, caracterizado porque

25994



715

dichas temperaturas son del orden comprendido entre los 450°C y los 700°C; caracterizándose asimismo porque el vapor de azufre y el gas de hidrocarburo, se pasan a través de un horno de caldeo a una presión en exceso de 10 at. para producir bisulfuro de carbono y sulfuro de hidrógeno, separándose el sulfuro de hidrógeno y los hidrocarburos no reaccionados, el bisulfuro de carbono, y azufre no reaccionado, a una temperatura por encima de los 120°C y a una presión en exceso de 9 at.; separándose el bisulfuro de carbono del azufre no reaccionado a una temperatura por sobre los 120°C y a una presión en exceso de 6 at.

720

725

2 - Procedimiento, según reivindicación 1ª caracterizado porque la presión dentro del horno de caldeo, es entre 10 y 20 atmósferas, y porque el sulfuro de hidrógeno y el gas de hidrocarburo no reaccionado se separan del bisulfuro de carbono y del azufre no reaccionado, a una presión entre 9 y 19 at.

730

3 - Procedimiento, según reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la mezcla reactiva se pasa a través del horno en una proporción tal que por lo menos el 70% del carbono en el gas de hidrocarburo se convierte en bisulfuro de carbono.

735

4 - Procedimiento según reivindicaciones de 1 a 3, caracterizado porque la mezcla reactiva se pasa a través del horno de caldeo a una velocidad espacial de 200 á 2000 h.

740

5 - Procedimiento, conforme reivindicaciones de 1 á 4 caracterizado porque la mezcla reactiva se lleva hasta el interior del horno de caldeo en tal proporción que permanece en la zona de caldeo citada un periodo de 6 segundos a 1.2 minutos.

6 - Procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 5

-26- 2569630



745

caracterizada porque el bisulfuro de carbono y el azufre no reaccionado, se separan del sulfuro de hidrógeno y del gas de hidrocarburo no reaccionado, a una temperatura por sobre la del punto de fusión del azufre.

750

7 - Procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 6 caracterizado porque el azufre separado del bisulfuro de carbono regresa al horno de caldeo.

755

8 - Procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 7 caracterizado porque la mayor parte del azufre no reaccionado se separa en forma líquida de la corriente gaseosa que sale por el horno de caldeo, con anterioridad a la separación del sulfuro de hidrógeno y de los hidrocarburos no reaccionados, del bisulfuro de carbono y del azufre no reaccionado, regresando al horno de caldeo.

760

9 - Procedimiento, según reivindicaciones de 1 a 8, caracterizado porque el gas hidrocarburo consiste principalmente en metano.

10 - UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCCION DE BISULFURO DE CARBONO Y SULFURO DE HIDROGENO POR REACCION DE AZUFRE Y GAS DE HIDROCARBURO A ALTA TEMPERATURA.

765

Todo según queda descrito en la presente Memoria, que consta de veintiseis hojas foliadas y mecanografiadas por una sóla cara, con un total de setecientas sesenta y siete líneas y hojas de planos que se acompañan.

Madrid 30 marzo 1960

p.a. *[Handwritten signature]*

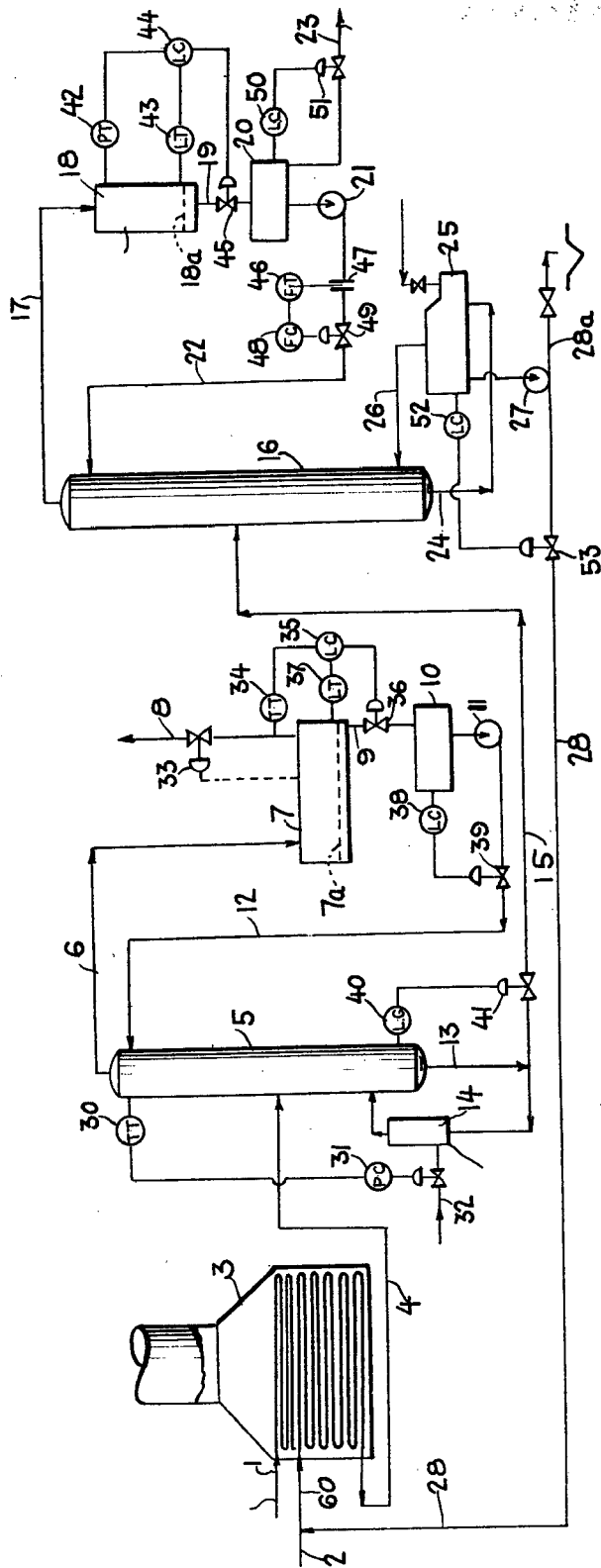


Fig. 1

MADRID 30 Marzo 1960

ESCALA VARIABLE

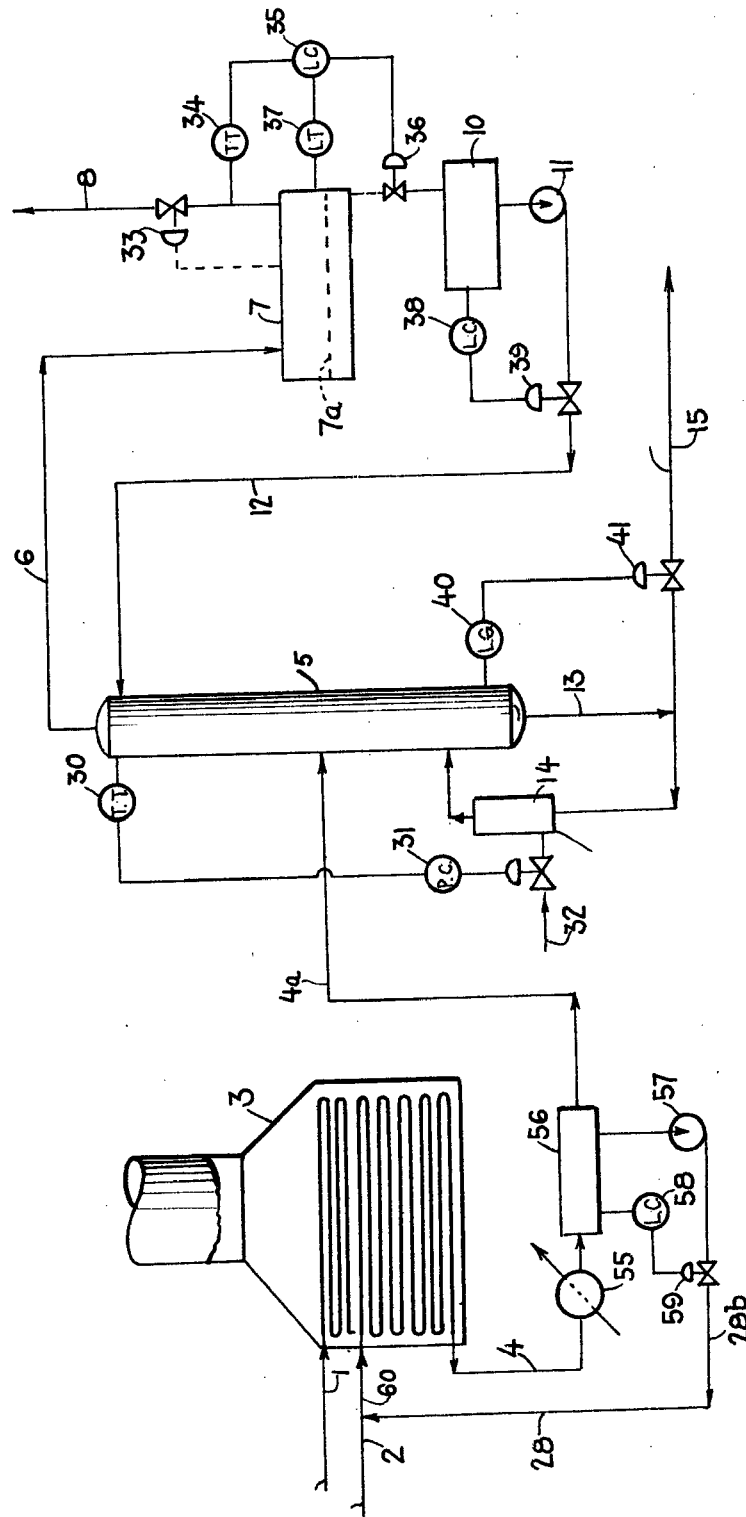


Fig. 2

MADRID 30 Marzo 1960

ESCALA VARIABLE

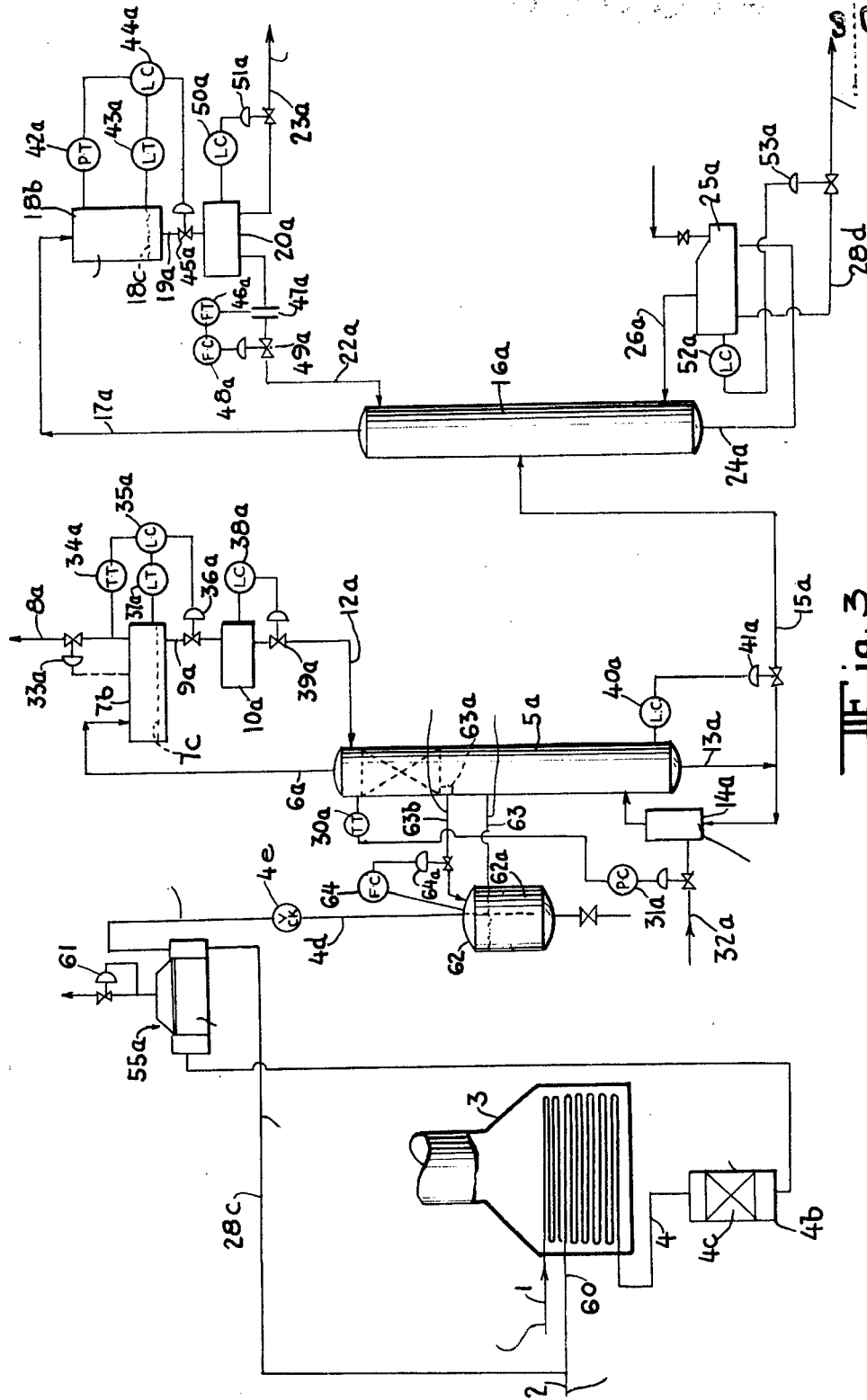


Fig. 3

MADRID 30 MARZO 1960

*Centurioni*

ESCALA VARIABLE