

259070

P. - 19.709

Folio 33161

259070



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de NORTH WESTERN GAS BOARD Y THE CLAYTON ANILINE COMPANY LIMITED, entidades britanicas, establecidas en 60 Whitworth Street la 1a y la 2a en 505 Ashton New Road, ambas en Manchester, Inglaterra, por:

«UN PROCEDIMIENTO PARA LA ABSORCION Y ELIMINACION POSTERIOR DE SULFURO DE HIDROGENO».

Este invento se refiere a la absorción y eliminación subsiguiente de ácido sulfhídrico en forma de azufre. Es aplicable a un gas constituido por ácido sulfhídrico o mezclas gaseosas que contengan ácido sulfhídrico o sulfuro de hidrogeno en cualquier proporción, en unión con otros gases tales como dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogeno, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, compuestos sulfurados orgánicos, oxígeno y nitrogeno.

De acuerdo con el invento, el gas o mezcla gaseosa se lava con una solución alcalina acuosa de uno o más ácidos antraqui-

259070



nona disulfónicos, con lo cual el ácido sulfhídrico se oxida y queda en libertad azufre, y el ácido o ácidos antraquinona disulfónicos reducidos se reoxidan por medio de oxígeno libre o de un gas que lo contenga.

5 Para empleo en este procedimiento, son adecuados todos los isómeros conocidos de ácido antraquinona disulfónico, a saber:

Acido antraquinona-1,5-disulfónico.

Acido antraquinona-1,6-disulfónico.

10 Acido antraquinona-1,7-disulfónico.

Acido antraquinona-1,8-disulfónico.

Acido antraquinona-2,6-disulfónico.

Acido antraquinona-2,7-disulfónico.

15 Pueden emplearse ventajosamente también mezclas de estos isómeros, incluyendo las mezclas que se encuentran disponibles en el comercio, que contienen ácidos 1,5/1,8 ó 2,6/2,7 antraquinona disulfónicos, y posiblemente pequeñas cantidades de otros isómeros.

20 El procedimiento puede realizarse a temperaturas normales o elevadas y a la presión atmosférica o a presiones mayores. Cuando se está tratando un gas libre de anhídrido carbónico, es conveniente usar temperatura normal pero, cuando hay presente anhídrido carbónico en la mezcla gaseosa, es conveniente realizar por lo menos una parte del procedimiento, a una temperatura ele-  
25 vada, según se demuestra en los ejemplos.

30 La solución de lavado acuosa tiene un pH mayor de 7, siendo el valor preferido de 6,5 a 9,5. El valor de pH deseado y la concentración alcalina total pueden conseguirse añadiendo álcalis tales como sosa cáustica, potasa, amoníaco, o carbonato sódico, potásico o amónico, o bases orgánicas tales como alcanola-

259070



minas. Cuando se está tratando gases que contienen amoníaco, por ejemplo, gas de hulla, el contenido de amoníaco del gas puede ser suficiente para mantener el pH deseado.

5 El procedimiento puede trabajar de modo discontinuo, haciendo reaccionar la solución acuosa alcalina con ácido sulfhídrico o con una mezcla que lo contenga, hasta que ya no se produce más absorción de ácido sulfhídrico, y según sean las condiciones de reacción, la totalidad o una parte del compuesto antraquinona se reduce al estado leuco, total o parcialmente, después  
10 de lo cual la solución se regenera con oxígeno o con un gas que lo contenga. El azufre precipitado puede separarse antes o después de haber regenerado la solución.

Sin embargo, usualmente, es preferible un procedimiento continuo. Esto puede realizarse por cualquier medio adecuado para poner en íntimo contacto un gas con un líquido, por ejemplo,  
15 por medio de las torres de lavado bien conocidas, a través de las cuales fluye el gas en sentido ascendente y el líquido pasa en sentido descendente. Según sea la concentración inicial de ácido sulfhídrico y el grado de eliminación requerido, puede  
20 ser apropiado el empleo de una torre o, preferiblemente, un número de torres tal que proporcionen un cierto margen de seguridad para evitar la eliminación insuficiente de ácido sulfhídrico bajo condiciones desfavorables.

Si se utilizan varias torres de lavado, el gas puede pasar a través de ellas en serie, mientras que la solución de ácido antraquinona disulfónico puede cargarse a las diversas torres, en paralelo y en contracorriente con el flujo de gas en cada torre. La solución que sale de las torres se hace pasar por un oxidador, preferiblemente en corriente del mismo sentido con una  
30 corriente de aire, y luego se retorna a las torres de lavado. El

259070



azufre puede separarse por filtración en un punto conveniente en la circulación, antes o después de regenerar la solución. Cuando el gas contiene anhídrido carbónico, puede conducirse la totalidad o una parte de la solución circulante, a través de una cámara de calentamiento donde se retira anhídrido carbónico, con el fin de evitar la reducción del pH debido a la formación de bicarbonato.

El procedimiento es aplicable al gas de hulla y gases combustibles análogos, gases de síntesis, gases naturales, hidrocarburos en forma gaseosa, y gases constituidos total o principalmente por ácido sulfhídrico.

Los ácidos antraquinona disulfónicos y las mezclas de los mismos tienen las siguientes propiedades, que les hacen particularmente ventajosos para los fines del presente invento.

1. Son compuestos estables que no experimentan sustancialmente descomposición bajo las condiciones de aplicación, tal como por ejemplo por la acción de peróxido de hidrogeno en presencia de hierro y álcali, y pueden usarse de modo indefinido muchas veces, con poca o ninguna pérdida.

2. No son tóxicos.

3. Son solubles en agua, tanto en estado oxidado como reducido.

4. Su coste es razonable.

5. Tienen una velocidad de reacción, tanto en relación con la reducción como con la oxidación, que es adecuada para poder realizar el procedimiento de modo económico. La facilidad de oxidación de los ácidos antraquinona disulfónicos reducidos da como resultado una menor exigencia de aire, con el consiguiente ahorro considerable en el consumo de fuerza, en comparación con otros procedimientos industriales por vía húmeda.

259070



6. No muestran reacción indeseable con los constituyentes normales de las mezclas gaseosas de las que se requiere el ácido sulfhídrico.

El procedimiento permite purificar económicamente el gas de hulla hasta el grado establecido, y permite recuperar azufre en un grado de pureza elevado y en una forma adecuada para aplicación técnica, a partir de gases constituidos por ácido sulfhídrico o que lo contienen.

El invento se ilustra por los siguientes ejemplos:

10

EJEMPLO 1

15

Una instalación de purificación de gas, construida principalmente de acero dulce, que tiene seis etapas de absorción, rellenas con relleno adecuado a través del cual pasa el gas en serie, se alimenta con 42.460.000 decímetros cúbicos por día de gas de hulla crudo que contiene amoníaco y con un promedio de 350 gramos de ácido sulfhídrico por cada 2.831 decímetros cúbicos. Se hace pasar un líquido de lavado a través de las etapas en paralelo, fluyendo en contracorriente con el gas en cada etapa. El líquido está constituido por 90.919,3 litros, de agua que contiene 0,5 % en peso de una mezcla de partes aproximadamente iguales de ácidos 2,6 y 2,7 antraquinona disulfónicos, que se pone inicialmente alcalina con solución de amoníaco concentrada.

25

El líquido fluye desde las etapas a un tanque de bombeo y, en las etapas y en el tanque, tiene lugar la absorción de ácido sulfhídrico seguida por la reducción de los ácidos antraquinona disulfónicos. El líquido se bombea después a una vasija de oxidación a la que se suministra aire para re-oxidación. El líquido oxidado se retorna a las etapas de absorción, desviando

30

259070



la totalidad o una parte a través de un filtro-prensa para la separación de azufre, y luego al tanque de bombeo.

El pH se mantiene a un valor de 8,8, por lo menos, y el gas que sale de las dos últimas etapas de absorción tiene un contenido de ácido sulfhídrico que es menor que el que se exige para cumplir con el ensayo del Gas Referees Standard, es decir, menos de 2 partes por millón.

### EJEMPLO 2

Se usa un aparato de lavado de gas según se representa en los dibujos adjuntos. Está constituido por varias torres en serie dispuestas de tal manera que el gas X alimentado por el fondo de las torres, se lava por medio de solución cargada desde el tanque de cabecera F. La solución circula desde el fondo de las torres al tanque-depósito D, desde donde rebosa a un segundo tanque compensador E. Desde E, la solución se bombea, por medio de una bomba B, a través de una cámara de oxidación, donde se mezcla íntimamente con aire. La solución oxidada circula desde la parte superior del oxidador a un tanque-depósito C, desde donde puede pasar directamente al tanque de cabecera F para nueva utilización, o puede desviarse por una unidad de filtración G, donde puede separarse material suspendido, antes de volver la solución al tanque F para nueva utilización. El tanque F está provisto de un dispositivo de calefacción H para calentar la solución cuando se necesite una temperatura de reacción elevada. El aparato se carga con una solución que contiene, por 100 partes en peso, 0,6 partes de la sal disódica de ácido antraquinona 2,6-disulfónico, y 99,5 partes de agua. La solución se ajusta a pH 8 - 9 añadiendo carbonato amónico. Mientras la solución está circulando a temperatura ambiente por el

259070



sistema, se hace pasar una mezcla que contiene, en volumen 50 % de hidrógeno, 44 % de metano, 4 % de monóxido de carbono, 1 % de oxígeno y 1 % de ácido sulfhídrico, a una velocidad tal que no se acuse ácido sulfhídrico a la salida del último lavador.

5 Todos los demás gases pasan por el sistema sin absorber.

### EJEMPLO 3

Se suministró a un aparato experimental como el empleado en el Ejemplo 2, una solución de lavado, cuya composición, por 10 100 partes en peso, es:

89,5 partes de agua

10 partes de monoetanolamina

0,5 partes de una mezcla comercial de ácido antraquinona.

15 disulfónico (58 % de ácido 1,5-antraquinona disulfónico, 29 % de ácido 1,8-antraquinona disulfónico, 2,4 % de ácido 1,6-antraquinona disulfónico y 10,6 % de ácido 1,7-antraquinona disulfónico). La solución fluye en sentido descendente por las torres en paralelo y se hace pasar en sentido ascendente a través de 20 las torres en serie, un gas sintético constituido por 60 % de hidrógeno, 50 % de anhídrido carbónico, 5 % de nitrógeno, 4 % de monóxido de carbono y 1 % de ácido sulfhídrico (en volumen). Desde las torres, la solución fluye al oxidador a través del cual pasa en corriente del mismo sentido con una corriente de 25 aire, y luego al baño de calefacción que está mantenido a unos 100° C. Después se devuelve a las torres de lavado.

El ácido sulfhídrico y el anhídrido carbónico son eliminados por la solución, no quedando ni indicios de ácido sulfhídrico (ensayado con acetato de plomo) a la salida del tercer lavador. Las sales del ácido antraquinona disulfónico se reducen 30

259070



y queda azufre en libertad, pudiendo separarse desviando la totalidad o una parte de la solución a través de un filtro, retornando al circuito la solución clarificada.

En el baño calentado, al anhídrido carbónico absorbido se expulsa de manera que puede recuperarse en estado de pureza, habiéndose regenerado la solución descarbonatada en el oxidador.

El pH inicial de la solución es 11,0 pero, cuando el procedimiento está funcionando cae a 9,0, como consecuencia de la formación de carbonato de etanolamina, de donde puede expulsarse anhídrido carbónico por calentamiento.

#### EJEMPLO 4

Se carga un aparato de lavado de gas sustancialmente como se ha descrito en el ejemplo 2, con una solución acuosa que contiene, por 100 partes en peso, 0,5 partes de una mezcla en proporciones iguales de las sales disódicas de los ácidos 2,6 entraquinona disulfónico y 2,7 antraquinona disulfónico, ajustada a pH 8 - 9 por adición de carbonato sódico.

La temperatura de la solución se mantiene por encima de la temperatura de descomposición de bicarbonato sódico a carbonato. Se hace pasar una mezcla de 90 % de anhídrido carbónico y 10 % de ácido sulfúrico (en volumen) a través del aparato, a una velocidad tal que no puede apreciarse ácido sulfúrico libre en la salida de gas. El empleo de una temperatura elevada previene la absorción de anhídrido carbónico y por tanto la disminución del pH.

#### EJEMPLO 5

Se utiliza una solución de lavado, siendo la composición, por 100 partes en peso, 0,5 partes de ácidos 2,6 antraquinona

259070



disulfónico y 2,7-antraquinona disulfónico, en partes aproximadamente iguales, con una parte de carbonato sódico y 98,5 partes de agua, para lavar gas de hulla en un aparato de laboratorio análogo al descrito en el Ejemplo 2.

5 La eliminación del ácido sulfhídrico se realiza a la temperatura ambiente, a excepción de que el 5 % de la solución circulante se desvia por una cámara de calefacción mantenida a 60°C entre las fases de reducción y de reoxidación.

10 El paso de esta parte de solución por la cámara de calefacción expulsa suficiente anhídrido carbónico para prevenir cualquier disminución en el pH, de donde resulta un control automático de dicho pH.

#### EJEMPLO 6

15 Una solución de lavado, constituida por una solución acuosa al 0,5 % (peso/volumen) de una mezcla de partes aproximadamente iguales de ácidos 2,6-antraquinona disulfónico y 2,7-antraquinona disulfónico, alcalinizada con amoníaco y que contenga 1 % de carbonato amónico para ajuste del pH, se carga en un aparato experimental que tiene varios lavadores verticales de vidrio,  
20 rellenos con trozos de tubo de vidrio, haciendo fluir la solución en sentido descendente por los lavadores, en paralelo. Se hace pasar aire que contenga 3 % de ácido sulfhídrico en sentido ascendente por los lavadores en serie y se separa por completo el ácido sulfhídrico. En este caso no es necesario un oxidador aparte, debido a la gran proporción de oxígeno presente con  
25 el ácido sulfhídrico. La solución que sale de los lavadores se vuelve a la parte superior de los lavadores después de filtrar para eliminar el azufre precipitado.

30 La presente solicitud que corresponde a la presentada

259070



en Dian Dretaña el 21 de Octubre de 1959, con el número 35.651/59 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

10           1ª.- Un procedimiento para la absorción, y eliminación posterior como azufre, de sulfuro de hidrógeno desde gases o mezclas de gases, en el cual el gas o la mezcla de gases se lava con una solución alcalina acuosa de uno o más ácidos antraquinona disulfónicos, con lo cual el sulfuro de hidrógeno es oxidado y queda en libertad azufre, y el ácido o ácidos antraquinona disulfónicos reducidos se reoxidan por medio de oxígeno o de un gas que lo contenga.

20           2ª.- Un procedimiento según el punto 1ª, en el cual se usa una solución de una mezcla de ácidos antraquinona disulfónicos isómeros.

3ª.- Un procedimiento según el punto 2ª, en el cual se usa una solución de una mezcla que contiene ácidos 2,6 y 2,7 antraquinona disulfónicos.

4ª.- Un procedimiento según el punto 2ª, en el cual se usa una solución de una mezcla que contiene ácidos 1,5 y 1,8 antraquinona disulfónicos.

5ª.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, en el cual la solución se lleva al valor deseado de pH superior a 7 por la adición de una base alcalina u orgánica.

259070



6º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, en el cual por lo menos parte de la solución se calienta con el fin de expulsar dióxido de carbono absorbido del gas que se está lavando.

7º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, en el cual por lo menos parte de la solución se hace pasar a través de un filtro para eliminar azufre liberado, ya antes, ya después de la regeneración.

8º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, en el cual la solución es hecha circular a través de lavadores de gas en paralelo, fluyendo el gas por los lavadores en serie en contracorriente con la solución.

9º.- Un procedimiento según el punto 8º, en el cual la solución es hecha circular también a través de un oxidador, en el cual un gas que consiste en o que contiene oxígeno libre fluye en corriente de igual sentido con la solución.

10º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, en el cual se usa amoníaco contenido en gas de hulla y gases combustibles similares para mantener el pH alcalino de la solución.

11º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, en el cual por lo menos una parte del material de que está construido el aparato usado para llevar a cabo el procedimiento y con el cual se pone en contacto la solución, comprende hierro.

12º.- Un procedimiento para la absorción y eliminación posterior de sulfuro de hidrógeno.

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

259070



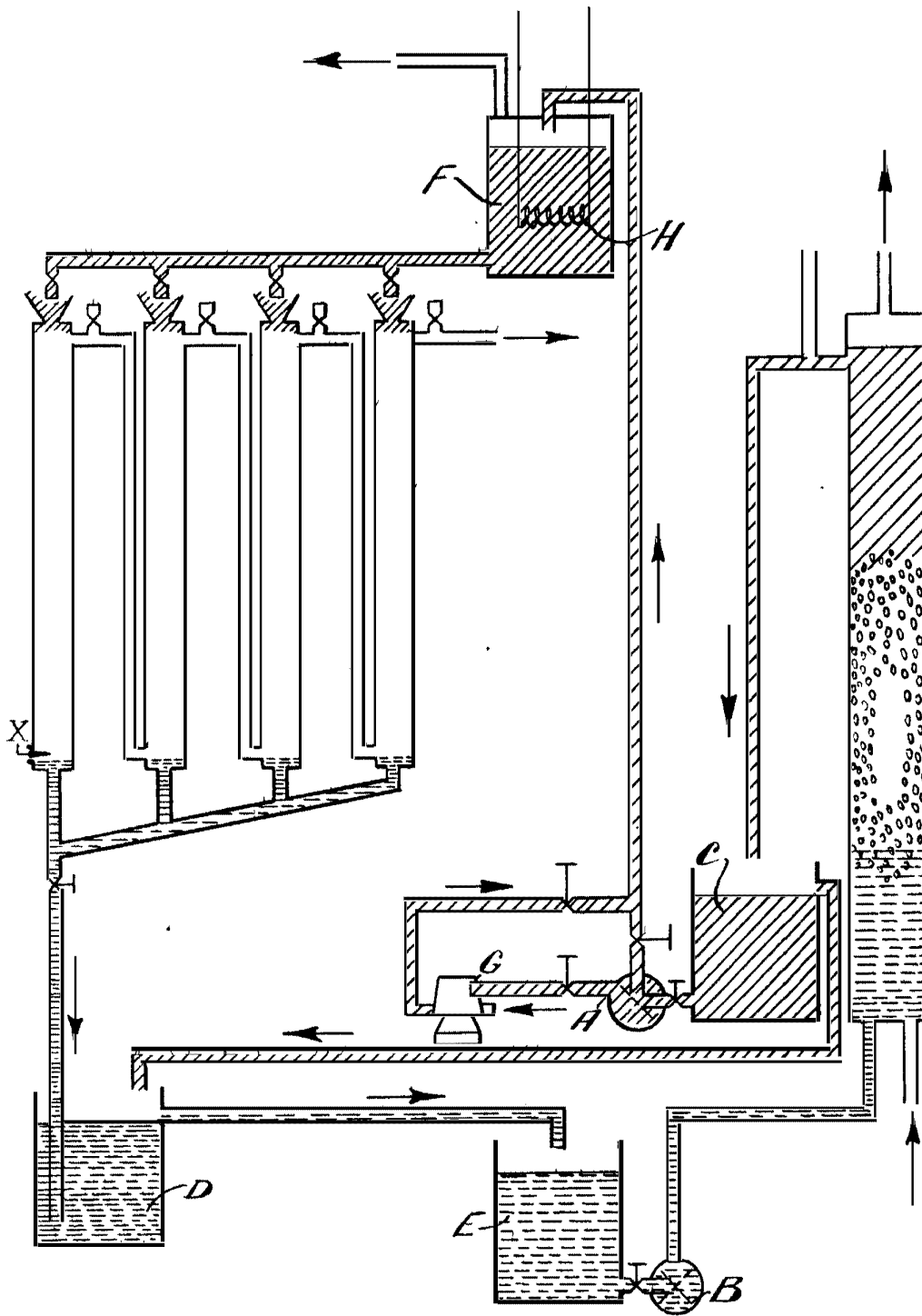
Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 JUN 1950  
P.A.

Escale variable



239070



*Alfredo de Alarcón*  
Ingeniero