

272302



13

13 ENE 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 24 de Noviembre de 1961, con el Nº 272.302

en

E S P A Ñ A

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 CONVERTIR SULFURO DE HIDROGENO EN AZUFRE LIBRE"

5 Esta invención se refiere a un procedimiento para producir azufre a partir de sulfuro de hidrógeno, y, en particular, se refiere a un procedimiento para oxidar sulfuro de hidrógeno en una solución específica y empleando un catalizador específico.

El sulfuro de hidrógeno es un material común disponible a partir de muchas fuentes. Muy frecuentemente, solamente es útil cuando es convertido en algún otro material tal como azufre o ácido sulfúrico. Sin embargo, la recuperación

272302



de sulfuro de hidrógeno con el fin de transformarlo, es con frecuencia difícil. Por ejemplo, en el refinado de petróleo, se produce sulfuro de hidrógeno en grandes cantidades como un contaminante indeseable mezclado con grandes cantidades de otro material. Frecuentemente, el sulfuro de hidrógeno que se produce pasa a la atmósfera como un material de desecho, ya que el costo de su recuperación no está compensado con el valor del producto recuperado. En las áreas pobladas el deshacerse del sulfuro de hidrógeno en la atmósfera, representa una incomodidad y, en estos casos, deben emplearse métodos de recuperación caros aun cuando no estén económicamente justificados.

En algunos casos debe eliminarse el sulfuro de hidrógeno de diversas corrientes de procesos, con el fin de evitar la contaminación de estas corrientes. Por ejemplo, la presencia de compuestos de azufre en la gasolina es perjudicial debido a que posee el efecto de rebajar el número de octano y provocar el que la gasolina sea corrosiva, inestable y agria. En algunas corrientes de proceso, debe eliminarse el sulfuro de hidrógeno para evitar su efecto perjudicial sobre los catalizadores empleados a continuación. Por ejemplo, en el reformado catalítico de una fracción de gasolina, se realiza una neta producción de hidrógeno la cual es por lo menos parcialmente recirculada hasta la zona de reformado para saturar el material olefínico y para evitar la carbonización del catalizador. Es conveniente para las corrientes recicladas, que contienen hidrógeno, el que contengan tan pequeña cantidad de sulfuro de hidrógeno como sea posible, para evitar con ello su efecto indeseable sobre el catalizador. Por lo tanto, es necesario con frecuencia y siempre

272302

13



conveniente, eliminar sulfuro de hidrógeno de éstas y similares corrientes. La presente invención proporciona unos medios para recuperar el azufre valioso del sulfuro de hidrógeno y, además, proporciona unos medios eficaces y económicos para eliminar el sulfuro de hidrógeno de otro material, aún cuando esté presente en concentraciones relativamente bajas.

De acuerdo con la presente invención, el sulfuro de hidrógeno se convierte en azufre elemental haciendo reaccionar el sulfuro de hidrógeno con oxígeno, en una solución de un compuesto nitrogenado básico, en presencia de un catalizador de ftalocianina metálica.

Una característica esencial de la presente invención es que el disolvente utilizado para formar la mezcla de reacción debe ser un compuesto nitrogenado. Cuando se utiliza un disolvente amoniacal para formar la mezcla de reacción, el sulfuro estará en forma de sulfuro de amonio o de una mezcla en equilibrio de sulfuro amónico y sulfuro de hidrógeno. Se ha encontrado que, utilizando el compuesto nitrogenado para formar la mezcla de reacción, produce azufre al oxidar de acuerdo con la presente invención. En contraste con esto, han fracasado los intentos para recuperar azufre libre cuando se emplean soluciones acuosas de hidróxido sódico o hidróxido potásico para formar la mezcla de reacción.

Otra característica esencial de la presente invención es el empleo de un catalizador de ftalocianina metálica para efectuar la conversión del sulfuro de hidrógeno o sulfuro amónico a azufre libre. Como será ilustrado por los ejemplos de la memoria presente, el catalizador compuesto en su totalidad por ftalocianina, es especialmente eficaz para conse-

272302



13 EN

guir la deseada oxidación para formar azufre libre. Otra importante ventaja del catalizador de ftalocianina metálica es que este catalizador es estable bajo las condiciones empleadas en la etapa de oxidación. Esto está en contraste con el empleo de otros catalizadores, los cuales o no son eficaces para producir azufre libre o se descompondrán durante la reacción y, de esta manera, poseerán una vida útil y activa muy corta.

Los catalizadores de ftalocianina metálica preferidos en particular para su empleo en el procedimiento de la presente invención, incluyen la ftalocianina de cobalto y la ftalocianina de vanadio. Otras ftalocianinas metálicas utilizables incluyen ftalocianina de hierro, ftalocianina de níquel, ftalocianina de cobre, ftalocianina de molibdeno, ftalocianina de manganeso, ftalocianina de tungsteno y ftalocianina de cromo. En la mayor parte de los casos se prefiere un derivado de la ftalocianina metálica. Un derivado particularmente preferido es el derivado sulfonado. De esta manera, el sulfonato de ftalocianina de cobalto es un catalizador de ftalocianina especialmente preferido para su empleo en el presente procedimiento. Un tal catalizador está disponible comercialmente y comprende disulfonato de ftalocianina de cobalto, y contiene también monosulfonato de ftalocianina de cobalto. Otro catalizador preferido comprende trisulfonato de ftalocianina de cobalto. Todavía otro catalizador preferido comprende sulfonato de ftalocianina de vanadio. Estos compuestos pueden ser obtenidos a partir de cualquier fuente adecuada, o pueden ser preparados de cualquier manera adecuada como, por ejemplo, por reacción de la ftalocianina de vanadio o cobalto con ácido sulfúrico fuman-

272302



5 te de 25 a 50%. Aunque se prefieren los derivados del ácido sulfónico, se entiende que pueden ser empleados otros derivados adecuados. Los otros derivados incluyen en particular el derivado carboxilado que puede prepararse, por ejemplo, por la acción de ácido tricloroacético sobre la ftalocianina metálica o por acción de fosgeno y cloruro de aluminio. En la última reacción se forma el cloruro ácido y puede ser convertido en el derivado carboxilado deseado por hidrólisis corriente. Se entiende que los diferentes catalizadores no son necesariamente iguales en eficacia.

10 En una realización de la invención, el catalizador se utiliza como una solución en el disolvente de compuesto nitrogenado. En otra realización, el catalizador se compone con un soporte adsorbente, tal como carbón activo, sílice, 15 alúmina, óxido de circonio, tierra de infusorios, bauxita, tierra de diatomeas u otros soportes orgánicos naturales o sintéticos de elevada porosidad y relativamente inertes. Pueden ser empleados cualesquiera medios adecuados para la composición del catalizador con el soporte, incluyendo la 20 impregnación del soporte por inmersión en una solución del catalizador y secado subsiguiente. Como es natural, es esencial que el secado u otros medios activadores empleados, lo sean bajo condiciones que no destruyan la naturaleza catalítica del compuesto, o el catalizador mismo.

25 Las soluciones de compuestos básicos nitrogenados empleadas en el presente procedimiento, son soluciones de aminas o amoniacaes, en las que el disolvente puede ser acuoso, alcohólico, u otro disolvente orgánico adecuado. Las soluciones de amina pueden comprender aminas primarias, secundarias o terciarias incluyendo, por ejemplo, metil amina, 30

2723023



5 etil amina, propil amina, o butil amina, dimetil amina, dietil amina, dipropil amina, o dibutil amina, trimetil amina, trietil amina, o tripropil amina, alcanolaminas que incluyen por ejemplo, etanol amina, propanolamina, butanolamina
10 y dietanolamina, aminas heterocíclicas que incluyen, por ejemplo, piridina, pirrolidina, alcoholpiridinas, alcoholpirrolidinas, piperidina y semejantes. Cuando se emplea el catalizador específico y las soluciones específicas de esta invención, se recupera azufre elemental del procedimiento
15 con muy pequeña producción de compuestos de azufre indeseables tales como tiosulfatos, sulfatos, sulfitos, tiofenos o mercaptanos, y el azufre se recoge como una fase sólida, la cual es fácilmente separada de la solución.

20 También está dentro del alcance de esta invención, el emplear disolventes secundarios distintos de los mencionados en los ejemplos que siguen a continuación. El empleo de un disolvente secundario parece efectuar un contacto estrecho del catalizador y de los reactivos, lo cual favorece la deseada reacción de oxidación. Puede utilizarse cualquier disolvente secundario que disuelva mutuamente los reactivos
25 H_2S y oxígeno, así como el catalizador.

30 Para la máxima recuperación de azufre, se prefiere que la mezcla de reacción contenga el sulfuro en una concentración elevada. De acuerdo con esto, en una realización, se prefiere que el sulfuro esté presente en la mezcla de reacción en una concentración superior al 2% en peso y, todavía más preferiblemente, superior al 5% en peso, y puede llegar hasta la concentración máxima obtenible en el disolvente específico empleado. Generalmente, cuando el sulfuro está presente en la mezcla de reacción en una concentración muy baja,

272302



13 E

como, por ejemplo, en una concentración inferior a aproximadamente 0,1% en peso, es por lo general antieconómico convertir el mismo en azufre. Sin embargo, se entiende que, si se desea, pueden tratarse tales mezclas de acuerdo con la presente invención.

5

La oxidación de sulfuro a azufre libre se efectúa, generalmente, con una mezcla de reacción que tiene un pH por encima del neutro y, preferiblemente, dentro del margen de desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 14 y, todavía más en particular, dentro del margen de desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 11,5. Una mezcla de reacción que tiene un pH dentro de este margen, se obtiene fácilmente absorbiendo sulfuro de hidrógeno en una solución acuosa de amoníaco, y la mezcla de reacción resultante es particularmente adecuada para su conversión posterior de la manera expuesta aquí.

10

15

El procedimiento de la presente invención puede efectuarse en cualquier aparato adecuado que pueda ser especialmente adaptado para la corriente particular de sulfuro de hidrógeno a tratar. Por ejemplo, cuando se emplea una corriente que tiene una concentración elevada de sulfuro de hidrógeno, el procedimiento puede ser efectuado absorbiendo el sulfuro de hidrógeno y el oxígeno en una masa de disolvente que contiene el catalizador. Cuando la fuente de sulfuro de hidrógeno es una corriente de procedimiento que debe ser purificada, el disolvente puede ser empleado en una zona separada como un medio absorbente para eliminar el sulfuro de hidrógeno de la corriente principal, purificando con ello esta corriente. El disolvente rico en sulfuro de hidrógeno se pasa, a continuación, a una zona de reac-

20

25

30

272302

13



5 ción separada donde es puesto en contacto con oxígeno en presencia del catalizador de ftalocianina metálica, produciendo con ello azufre y regenerando el disolvente para su empleo posterior en la purificación de la corriente del procedimiento.

10 El procedimiento puede ser efectuado utilizando aire u oxígeno mismo, u oxígeno mezclado con otros gases. Además, el procedimiento puede efectuarse absorbiendo los reactivos en una masa de disolvente o en una operación de suspensión o suspensioide, donde los reactivos pasan a favor de la corriente o en contracorriente con el disolvente y catalizador móviles. En otra realización del presente procedimiento, el compuesto de catalizador y soporte de absorción puede ser
15 dispuesto como un lecho fijo en una zona de reacción, mientras se suministra el oxígeno y la solución de sulfuro a éste, bien en contracorriente o a favor de la corriente. La concentración de aire u oxígeno es, preferiblemente, aproximadamente la que se requiere estequiométricamente para efectuar la deseada reacción de oxidación, aunque pueden utilizarse en algunos casos concentraciones más elevadas. Sin embargo, no debe usarse un gran exceso ya que éste puede tender a dar como resultado la oxidación del sulfuro más allá de la etapa deseada de azufre libre. La recuperación y conversión completa puede ser facilitada efectuando la reacción durante
20 el contacto en contracorriente, en una pluralidad de etapas de reacción sucesivas.

25 El procedimiento se efectúa a cualquier temperatura adecuada, que puede alcanzar desde la temperatura ambiente hasta 204°C o más, y, preferiblemente, está dentro del margen de 27° hasta 93°C. Las presiones superiores a la atmos-
30

272302



13 EN

férica pueden ser empleadas y serán beneficiosas para permitir temperaturas de operación más elevadas, manteniendo los disolventes todavía en fase líquida y aumentando la solubilidad de los reactivos normalmente gaseosos en la solución.

5 Las presiones superiores a la atmosférica pueden alcanzar desde 0,34 hasta 68 o más atmósferas y, preferiblemente, desde 0,68 hasta 6,8 atmósferas.

Los siguientes ejemplos ilustran la sencillez de operación y la utilidad de la presente invención.

10 EJEMPLO I

En una primera operación A, se hizo burbujear una mezcla de gas sulfuro de hidrógeno y aire, a través de una solución de amoníaco acuosa a 25°C, para formar una solución que contenía 6,85% en peso de sulfuro. La solución se dejó
15 en reposo durante 45 minutos. Seguidamente, se evaporó la solución hasta sequedad y se recogió en forma de azufre elemental solamente un 4,7% del azufre original.

En una segunda operación B, se hizo burbujear una mezcla de H₂S y aire a través de una solución de amoníaco acuoso a 25°C en una zona de reacción, para formar una solución que contenía 8% en peso de sulfuro. Previamente, había sido
20 añadido a la zona de reacción un catalizador preparado por impregnación de carbón con ftalocianina de hierro hasta que el carbón contuvo 1% de ftalocianina de hierro en peso. Las
25 condiciones operativas fueron idénticas a las de la operación A. Después de evaporación, la solución proporcionó 17,5% de azufre original en forma de azufre elemental.

EJEMPLO II

La mezcla de H₂S-aire del Ejemplo I, se hizo burbujear
30 a través de una solución de amoníaco en metanol a 25°C, que

272302

13



5 contenía un catalizador preparado por impregnación de carbón con 0,5% de ftalocianina de hierro y, después de la evaporación de la solución, se encontró que el 31% del azufre original se había convertido en azufre elemental.

5 EJEMPLO III

10 La mezcla de H₂S de los ejemplos anteriores, se hizo burbujear a través de una solución de amoniaco acuoso, conteniendo un catalizador que comprendía disulfonato de ftalocianina de cobalto y mantenida a una temperatura de 52°C. La mezcla de reacción se dejó en reposo para permitir la precipitación del azufre libre y, a continuación, se filtró para separar el azufre sólido de la solución del catalizador y amoniaco acuoso.

15 EJEMPLO IV

15 Los ensayos descritos en los ejemplos anteriores, fueron hechos con la mezcla única obtenida por burbujeo del gas a través de la solución. Los ensayos del presente ejemplo, fueron efectuados utilizando un reactor que contenía una paleta agitadora con el fin de obtener un contacto más eficaz de los reactivos y el catalizador. La paleta se hizo funcionar a 2.500-3.000 RPM. La mezcla de reacción se formó absorbiendo sulfuro de hidrógeno en soluciones de amoniaco acuoso, exponiéndose las concentraciones específicas de sulfuro de hidrógeno y amoniaco en la siguiente Tabla. Las mezclas de reacción estaban a un pH de 11,5 y se hicieron reaccionar con aire a una temperatura de 30°C en el reactor agitado que contenía 200 partes por millón de trisulfonato de ftalocianina de cobalto.

25 30 Los resultados de varios ensayos efectuados de la manera anterior, se registran en la siguiente Tabla I. En el

272302₁₃ EN

ensayo número 1, no se empleó catalizador, continuándose el ensayo durante 21 minutos. En los otros ensayos registrados en la Tabla, se empleó el catalizador de trisulfonato de ftaloocianina de cobalto, y los ensayos se continuaron durante 9 a 15 minutos.

TABLA I

Ensayo Nº	Catalizador	Moles de sulfuro	Concentración de amoniaco, %	Sulfuro % en peso	Azufre elemental % molar
1	No	0,0115	1	0.36	Nada detectado
10 2	Sí	0.0055	1	0.18	71.5
3	Sí	0.0212	3.5	0.68	71
4	Sí	0.06	4.2	2.48	72
5	Sí	0.127	8.4(-)	5.1	80
6	Sí	0.314	7.5	9.1	88

15 (-) En este ensayo, el volúmen de solución fué de 75 ml. En todos los demás ensayos el volúmen de solución fué de 100 ml. en cada uno.

De los datos de la Tabla anterior, se verá que no se detectó azufre libre en el Ensayo 1, el cual fué efectuado en ausencia del catalizador. En contraste, se efectuó una considerable conversión en azufre libre en todos los demás ensayos efectuados en presencia del catalizador.

De los datos de la Tabla anterior se advertirá también, que se obtuvo un tanto por ciento molar más elevado de azufre libre, en los ensayos que utilizaron concentraciones más elevadas de sulfuro en la mezcla de reacción. Como se há expuesto aquí anteriormente, el empleo de mezclas de reacción con concentraciones más elevadas de sulfuro, es ventajoso para producir rendimientos más elevados de azufre elemental.



272302

EJEMPLO V

5 Como se ha indicado aquí antes, es esencial en el presente procedimiento que el disolvente sea un compuesto que contenga nitrógeno básico. En ensayos similares a los descritos en los ejemplos anteriores, pero utilizando solución de hidróxido sódico en vez de una solución amoniaco acuoso, la reacción predominante fué la conversión de sulfuro a tiosulfato sódico, no siendo recogido azufre libre. De manera similar, cuando se utilizó solución de hidróxido potásico en lugar de solución de hidróxido sódico, se obtuvo conversión del sulfuro a tiosulfato potásico, no recogién-
10 se azufre libre.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 25 de Noviembre de 1960, bajo el Núm. 71461, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.
15

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:
20

1º. - Un procedimiento para convertir sulfuro de hidrógeno en azufre libre, que se caracteriza por hacer reaccionar sulfuro de hidrógeno con oxígeno en una solución de un compuesto nitrogenado básico en presencia de un catalizador de ftalocianina metálica.
25

2º. - Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque se absorbe sulfuro de hidrógeno en una solución de un compuesto nitrogenado básico y dicha solución es hecha

272302

13 EN



reaccionar con oxígeno en presencia del catalizador de ftalocianina metálica.

5 3º. - Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque se absorbe sulfuro de hidrógeno en una solución amoniacal y la solución amoniacal se hace reaccionar con oxígeno en presencia de un catalizador de sulfonato de ftalocianina metálica.

10 4º. - Un procedimiento según los puntos 1º o 2º, caracterizado por el uso de un carboxilato de ftalocianina de cobalto como catalizador.

5º. - Un procedimiento según los puntos 1º o 2º, caracterizado por el uso de un carboxilato de ftalocianina de vanadio como catalizador.

15 6º. - Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1º a 3º, caracterizado por el uso de un sulfonato de ftalocianina de cobalto como catalizador.

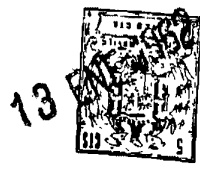
7º. - Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1º a 3º, caracterizado por el uso de un sulfonato de ftalocianina de vanadio como catalizador.

20 8º. - Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1º a 7º, caracterizado porque el catalizador de ftalocianina metálica se usa como un agregado del mismo con un portador sólido.

25 9º. - Un procedimiento según el punto 6º, caracterizado por el uso de un agregado de un sulfonato de ftalocianina de cobalto y carbón vegetal.

30 10º. - Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 9, caracterizado porque el sulfuro de hidrógeno es hecho reaccionar con el oxígeno en una mezcla de reacción que contiene el sulfuro en una concentración de más del 5% en peso.

272302



11º. - Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 10, caracterizado porque el pH. de la mezcla de reacción se mantiene entre 8 y 14 durante la reacción.

5 12º. - Un procedimiento según el punto 11, caracterizado porque el pH de la mezcla de reacción se mantiene dentro de los límites de 10 a 11,5.

10 13º. - Un procedimiento de cualquiera de los puntos 1 a 12, caracterizado porque la reacción se realiza a una temperatura entre la ambiente y 204ºC y a una presión a la cual la solución del compuesto nitrogenado básico se mantiene en la fase líquida.

14º. - Un procedimiento según el punto 13, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura dentro de los límites de 27 a 93ºC.

15 15º. - Un procedimiento para convertir sulfuro de hidrógeno en azufre libre.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

20 Este Memoria consta de catorce hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 13 ENE 1962

P. A.
Alberto de Ezaburu
Por Poder,