

307668



PATENTE DE INVENCION

=====

H 7920.

Cas 34 - 34a.

## *Memoria Descriptiva*

*sobre*

"PROCEDIMIENTO DE RECUPERACION DE COMPUESTOS  
SULFURADOS GASEOSOS CONTENIDOS, EN CONCENTRA-  
CIONES REDUCIDAS, EN GASES RESIDUALES Y DE  
HUMOS".

---

*Solicitante:* SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE,  
entidad francesa, residente en: 16, Cours  
Albert 1<sup>er</sup>, PARIS 8<sup>e</sup>, Francia.

---

El presente invento se refiere a la recu-  
peración de azufre vesicular, así como de los com-  
puestos sulfurados gaseosos contenidos en reducidas  
concentraciones en los gases residuarios y de humos  
5. o ahumados.



Las fábricas de azufre, dejan escapar en los gases residuarios, una parte del azufre en forma de combinaciones azufradas y de azufre vesicular por las chimeneas que garantizan su dispersión en la atmósfera después de combustión en un incinerador. La composición media de los gases residuarios es la siguiente:

	N <sub>2</sub> .....	54 %
	H <sub>2</sub> O .....	29 %
10.	CO <sub>2</sub> .....	16 %
	H <sub>2</sub> S .....	0,6 %
	SO <sub>2</sub> .....	0,4 %
	S vesicular .....	6 g/m <sup>3</sup>

El problema consiste en la desulfuración de estos gases por dos razones:

- la mejora para combatir la contaminación atmosférica;
- la recuperación del azufre perdido.

Los procedimientos conocidos de desulfuración de gases residuarios o de humos en reducidas concentraciones de compuestos sulfurados, no permiten obtener una purificación y una recuperación económicas industrialmente, ya sea porque utilizan o consumen productos absorbentes o reaccionales costosos, o ya sea porque dan lugar a productos de recuperación no utilizables o de reducido valor comercial.

El presente invento tiene, pues, por objeto un procedimiento que no presenta los inconvenientes antedichos y que permite:

- 30. - tratar gases residuarios o de humos cuya

30786-8-



proporción en compuestos sulfurados es reducida, del orden de 0 a 5 % en volumen,

- utilizar un absorbente regenerable sin pérdidas,

5. - necesitar gastos de energía, relativamente reducidos,

- recuperar los compuestos sulfurados, ya sea en su estado de origen, ya sea en su estado de reacción,

10. - obtener estos compuestos sulfurados a una concentración netamente superior a la que tenían en los gases antes del tratamiento y permitirles una utilización variada y rentable,

- eliminar totalmente el azufre vesicular contenido en los gases residuarios y ahumados.

15. - aportar una solución económica y eficaz al problema de contaminación, gracias a su rendimiento muy elevado,

- no necesitar instalaciones complicadas u onerosas ni utilizar materiales caros.

20. El procedimiento, según el presente invento, comprende dos fases:

1ª.- Una fase o etapa de absorción en la que se hacen pasar los gases residuarios o de humos a tratar por una masa absorbente, a una temperatura comprendida, de preferencia, entre la temperatura ambiente y 150°C. alrededor y siempre inferior a la de la etapa o fase siguiente.

2ª.- Y una fase de desabsorción-regeneración en la que los compuestos sulfurados absorbidos

30.



se desabsorben y la masa absorbente se regenera simultáneamente por calentamiento, combustión o desplazamiento por unos gases calientes o vapor de agua sobre calentado, a una temperatura superior o igual a 150°C. alrededor.

5.

Como masa absorbente, se pueden emplear los absorbentes minerales elegidos en la clase que comprende las mezclas y las combinaciones de sílice y de alúmina.

10.

La absorción y la desabsorción pueden efectuarse según las técnicas de lecho fijo, de lecho móvil o de lecho fluidificado, etc., y en corrientes paralelas o a contracorriente.

15.

La granulometría del absorbente utilizado depende esencialmente de la pérdida de carga admisible en la instalación considerada y/o de la técnica de que se trate.

20.

Las características físicas y químicas del absorbente se eligen en relación con la naturaleza de los compuestos a absorber y/o de los productos a obtener en la regeneración y en relación con el rendimiento deseado.

25.

La cantidad de absorbente está calculada para que el peso del producto o de los productos absorbidos con relación al peso del absorbente no exceda del umbral fijado para obtener el rendimiento deseado.

El invento se ilustra además en los ejemplos particulares siguientes:

30.

En estos ejemplos las técnicas utilizadas



- han sido las de lecho móvil y con corrientes paralelas y a contracorriente, tanto para la absorción como para la desabsorción y la regeneración. A este efecto, se inyectan los gases residuarios en un absorbedor a través de un lecho de absorbente. El conjunto del fenómeno se traduce por una absorción de los compuestos  $H_2S$ ,  $SO_2$  y S vesicular y del azufre producido por reacción química recíproca entre  $H_2S$  y  $SO_2$ , de modo que el lecho de absorbente es el asiento o base de reacción química catalítica y de absorción.
- 5.
- 10.

- El catalizador cargado desciende por simple gravedad en un segundo aparato denominado regenerador, donde se calienta a una temperatura suficientemente elevada en presencia de un exceso de aire para desabsorber y quemar el azufre que el mismo contiene.
- 15.

Una vez regenerado, el catalizador se enfría y vuelve a enviarse a un depósito que alimenta de nuevo el absorbedor.

- EJEMPLO 1 : Tratamiento de gas residuario que contiene simultáneamente  $SO_2$  y  $H_2S$ .
- 20.

- Se ha tratado un gas residuario que contiene simultáneamente  $SO_2$  y  $H_2S$ , empleando como absorbente una zeolita sintética en gránulos de forma cilíndrica de 3 mm. de diámetro y de 3 a 6 mm. de longitud, alrededor. La densidad aparente es del orden de 0,7. Los diámetros de los poros son del orden de 5 Å. La relación molecular  $SiO_2/Al_2O_3$  es del orden de 0,1. Las condiciones operatorias son las siguientes:
- 25.



- absorción :

	Caudal de gases residuarios	1000 Nm <sup>3</sup> /h
	Proporción en H <sub>2</sub> S	0,6 - 0,8 % vol.
	Proporción en SO <sub>2</sub>	0,5 - 0,7 % vol.
5.	Temperatura de los gases a la entrada	120 a 140°C.
	Volumen de absorbente	400 litros
	Caudal de absorbente	200 l/h
	Temperatura del absorbente a la entrada	100-120°C.

más el azufre vesicular que, en estado puro no combinado, arrastrado en los gases residuarios y de humos es de 6 g/m<sup>3</sup>.

- regeneración :

La regeneración se ha efectuado por combustión del azufre formado sobre el absorbente por soplado de aire caliente a 280-300°C. con un caudal de 60 Nm<sup>3</sup>/h sobre 120 litros de absorbente. El caudal de absorbente a regenerar era de 200 l/h.

El rendimiento de purificación comprobado es de 85-88 %. La regeneración era cuantitativa, es decir, que la zeolita ya no contenía compuestos sulfurados.

Se ha recuperado con un rendimiento de 100% el azufre en estado de vapor y el azufre en estado vesicular presentes en los gases residuarios.

25. EJEMPLO 2 : Tratamiento de gases residuarios que contienen H<sub>2</sub>S solo.

En las mismas condiciones operatorias que en el Ejemplo 1, se han utilizado unas bolas de 3,5 mm. de diámetro, alrededor, formadas por una mezcla de alúmina y de sílice activada, en una relación

30.

307868

- 7 -



ponderal  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 0,97.

La superficie específica de este absorbente es de  $650 \text{ m}^2/\text{g}$  el diámetro medio de sus poros de  $20 \text{ \AA}$  y su masa específica aparente  $0,8 \text{ kg}/\text{dm}^3$ .

5. Se han empleado las condiciones operatorias mencionadas a continuación:

Absorción :

10.	Caudal de gases residuarios	1000 $\text{Nm}^3/\text{h}$
	Proporción en $\text{H}_2\text{S}$	0,8 %
	Azufre vesicular	5 a 7 $\text{g}/\text{m}^3$
	Temperatura de los gases residuarios	$130^\circ\text{C}$ .
	Caudal de absorbente	200 l/h
	Volumen de absorbente	400 litros

Regeneración :

15.	Regeneración con aire caliente	$65 \text{ Nm}^3/\text{h}$ a $300^\circ\text{C}$ .
	Caudal de absorbente a regenerar	200 l/h

Se han obtenido los resultados siguientes:

Rendimiento de absorción: próximo a 85-88%

20.	Rendimiento de la regeneración:	alrededor de 100%
-----	---------------------------------	-------------------

Se ha recuperado con un rendimiento de 100% el azufre vesicular presente en los gases residuarios.

EJEMPLO 3 : Tratamiento de los gases residuarios que contienen  $\text{SO}_2$  solo.

25. Se procede como en el Ejemplo 1, empleando bolas de zeolita denominada EVA SORBON (aluminio-silicato de sodio fabricado por la firma Walco) y de acuerdo con las condiciones operatorias mencionadas a continuación:
- 30.

Absorción :

	Caudal de gases residuarios	400 Nm <sup>3</sup> /h
	Proporción en SO <sub>2</sub>	0,6 a 2,5 %
	Azufre vesicular	6 g/m <sup>3</sup>
5.	Temperatura de los gases residuarios	ambiente a 200°C.
	Caudal de absorbente	200 l/h
	Volumen de absorbente	400 litros

Regeneración :

	Regeneración con aire caliente	35 Nm <sup>3</sup> /h a 200°C.
10.	Caudal de absorbente a regenerar	200 l/h

Se obtuvieron los siguientes resultados:

- rendimiento de absorción : 97 %
- rendimiento de la regeneración: 100 %

15. Se ha recuperado el azufre vesicular con un rendimiento de 100 %.

Se deba hacer observar que el rendimiento de la absorción se mantiene alrededor del 97 % aun cuando la proporción del azufre depositado sobre el absorbente alcance el 24,5 % y este rendimiento sea aun de 85-88 % después de una decena de ciclos de absorción y de regeneración.

20. A título de comparación con la alúmina como absorbente, se observa una pérdida de actividad marcada, sea cual fuere la alúmina utilizada, cuando la proporción en azufre depositado sobre el absorbente, alcance el 2 % en peso y, el rendimiento de absorción pase a 35 % después de una decena de ciclos de absorción y de regeneración.

25. Los ejemplos anteriores demuestran que el procedimiento, según el invento, puede aplicarse al

30.

307868 - 9 -



- al tratamiento de todos los gases residuarios de reducida concentración en compuestos sulfurados, con objeto de recuperar éstos, ya sea con un fin económico, o ya sea con objeto de combatir la contaminación atmosférica, por ejemplo, en los hornos de cementerios, los hornos industriales y centrales térmicas, las fábricas o talleres de azufre que emplean el procedimiento Claus, los hornos de refinarias de petróleo, los hornos de cok, etc.
- 5.
10. El procedimiento, según el presente invento, es particularmente interesante en el tratamiento de humos industriales que contienen toda clase de compuestos sulfurados, con objeto de limpiarlos de éstos y de reconcentrar dichos compuestos sulfurados, haciéndolos económicamente explotables para otros fines, sin estar esto limitado por la presencia de oxígeno o de otros gases. De este modo, en el tratamiento de humos de una central que consume combustibles pesados, conteniendo éstos entre 0,08 y 0,15 % de anhídrido sulfuroso, se ha podido alcanzar el 80% de este  $SO_2$  y, mediante una desabsorción por calentamiento externo a 350-400°C. se ha podido obtener un gas a 28-35 % de  $SO_2$ , o sea una reconcentración de más de 200 veces.
- 15.
- 20.

25.

- NOTA -

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio.
- 30.



- pio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a unas solicitudes de patentes, presentadas en Francia, con fechas 7 de Enero de 1964 y 22 de Mayo de 1964, bajo los Nos. PV.959.497 y 975.522, acogiéndose por tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO DE RECUPERACION DE COMPUESTOS SULFURADOS GASEOSOS CONTENIDOS, EN CONCENTRACIONES REDUCIDAS, EN GASES RESIDUALES Y DE HUMOS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1.<sup>a</sup>.- Procedimiento de recuperación de compuestos sulfurados gaseosos contenidos en concentraciones reducidas, en gases residuales y de humos, caracterizado porque comprende esencialmente una etapa o fase de absorción, en la que se hacen pasar los gases residuarios o ahumados a tratar sobre una masa absorbente, a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 150°C., alrededor y una etapa de desabsorción-regeneración en la que se desabsorben los compuestos sulfurados absorbidos en la primera etapa y se regenera simultáneamente el catalizador por calentamiento, combustión, o desplazamiento por un fluido gaseoso caliente, tal como el aire caliente, gases inertes calientes o vapor de agua sobrecalentado, a una temperatura superior o igual a 150°C. alrededor, eligiéndose la citada masa absorbente en la clase que comprenden las mezclas y combinaciones de sílice y de alúmina.



5. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la masa absorbente se elige en la clase siguiente: mezclas alúminas-sílices activadas, zeolitas, naturales tales como bentonitas y zeolitas artificiales, tales como tamices moleculares y sus análogas.

10. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la absorción y/o la desabsorción se efectúan, según las técnicas de lecho fijo, de lecho móvil o de lecho fluidificado en corrientes paralelas o a contracorriente.

15. 4ª.- "Procedimiento de recuperación de compuestos sulfurados gaseosos contenidos, en concentraciones reducidas, en gases residuales y de humos"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

5 ENE. 1965

SOCIETE NATIONALE DES PETROLES  
D'AQUITAINE,

RODRIGUEZ ACEBO Y MOYNI