

348620

P.- 37.150

Case 1190

20 FEB 1959

## Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

entidad / ~~nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois,  
Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE AZUFRE A PARTIR DE UNA SOLUCION DE SULFURO"

(Clase Internacional C01b)



El objeto de la presente invención es un procedimiento para la producción de azufre a partir de una disolución de un sulfuro. Más específicamente, la presente invención proporciona un procedimiento con el que se resuelve el problema de desactivación que ha dificultado hasta ahora los procedimientos en que se emplea un catalizador sólido para oxidar disoluciones de sulfuros. Este problema de la desactivación implica esencialmente la deposición de azufre elemental sobre la superficie del catalizador sólido. Este azufre depositado bloquea gradualmente el paso de los reaccionantes a los puntos activos de la superficie catalítica, y desactiva el catalizador. El concepto de la presente invención se basa en el reconocimiento de que una solución ideal a este problema de la desactivación implica un procedimiento que minimiza la cantidad de azufre elemental libre formado en la zona de oxidación. Se ha comprobado ahora que puede efectuarse la formación de un polisulfuro soluble por medio de un control estequiométrico continuo sobre los reaccionantes inyectados en la zona de oxidación. Este polisulfuro extrae continuamente azufre elemental de la zona de oxidación, evitando así de modo sustancial la desactivación del catalizador por deposición de azufre. El azufre elemental es recuperado fácilmente a partir del efluente de la zona de oxidación, que contiene polisulfuro.

Procedentes de varias fuentes industriales, actualmente hay disponibles grandes cantidades de disoluciones no deseadas de compuestos de sulfuros, en forma de corrientes de desechos. En particular, las disoluciones acuosas que contienen sulfuro de hidrógeno son productos secun-



20

darios no deseados de muchos procedimientos industriales de importancia económica en las industrias química, del petróleo, y del acero. En la industria del petróleo, por ejemplo, se producen grandes cantidades de disoluciones

5 de compuestos de sulfuros, por procedimientos tales como el refinado hidrogenante, craqueado hidrogenante, y reformado. Una característica común de todos estos procedimientos es que trabajan sobre una fracción de petróleo tal como un aceite de esquistos, un aceite de alquitrán de hulla, y petróleos crudos, que invariablemente contienen

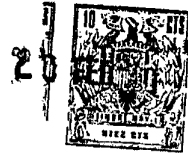
10 compuestos de azufre orgánicos e inorgánicos. En el curso de estos tratamientos del petróleo, al menos una parte de los compuestos orgánicos de azufre es convertida en sulfuro de hidrógeno e hidrocarburos. Típicamente, el sulfuro

15 de hidrógeno resultante es separado de estos procedimientos por absorción en una disolución purificadora adecuada. En gran parte, estas disoluciones de purificación son disoluciones alcalinas acuosas, y su evacuación presenta un problema a causa de su elevada demanda potencial de oxígeno biológico, debida fundamentalmente a la presencia del

20 ión de sulfuro. En el caso del refinado hidrogenante de los destilados de petróleo, se producen grandes cantidades de amoníaco y sulfuro de hidrógeno. Generalmente, estos son absorbidos en una disolución acuosa que es descargada

25 del procedimiento. Después, esta disolución acuosa de sulfuro ha de ser, o bien regenerada para su reciclado, o desechada. Obviamente, cualquiera de las alternativas requiere la eliminación sustancial del ión de sulfuro. De igual modo, el tratamiento de desulfuración del gas natural con

30 un fluido purificador adecuado, tal como la monoetanol-



mina, da también como resultado una disolución contaminada con ión de sulfuro. Estas disoluciones de sulfuros son ejemplos típicos de las que pueden ser tratadas en el procedimiento de la presente invención.

5 El compuesto de sulfuro presente en estas disoluciones está presente generalmente en forma de una sal de una base fuerte, tal como el sulfuro de amonio, sulfuro de sodio, o sulfuro de potasio, que pueden estar ionizadas en varios grados. Además, estos compuestos de sulfuros pueden estar presentes con el mismo tipo de asociación polar que caracteriza, por ejemplo, a las disoluciones de sulfuro de hidrógeno y dietanolamina. Por su naturaleza polar, el sulfuro de hidrógeno es soluble en disoluciones acuosas en un grado considerable, incluso en ausencia de  
10 agentes que aumenten su solubilidad. Por ejemplo, a 20°C y una presión de una atmósfera, 2'5 ml. de sulfuro de hidrógeno se disuelven en 1 ml. de agua. Así pues, el sulfuro de hidrógeno es un ejemplo típico de los compuestos de sulfuro presentes en estas disoluciones de sulfuros.

20 En los últimos años se ha centrado la atención sobre el problema de encontrar medios de convertir estos compuestos de azufre en formas que tengan menos demande de oxígeno, y, de ser posible, en una forma que tenga un valor económico sustancial. La presente invención proporciona un procedimiento para convertir estos compuestos de sulfuro en azufre elemental, procedimiento en que se emplea un catalizador sólido y se evita el problema principal de la técnica anterior de la desactivación del catalizador. Básicamente, la presente invención implica un procedimiento para oxidar las disoluciones de sulfuro en condiciones  
25  
30



que llevan a cabo la formación de un polisulfuro soluble como producto principal de la reacción. Se ha comprobado ahora que ésto puede llevarse a cabo controlando cuidadosamente la cantidad de oxígeno que entra en la zona de oxidación. Limitando la cantidad de oxígeno a menos de la requerida para convertir todo el sulfuro de la disolución entrante en azufre elemental, se forma un polisulfuro soluble que evita la desactivación del catalizador.

Aunque aún no se ha comprendido completamente, se cree que el oxígeno presente en la zona de reacción reacciona con una parte de la disolución de sulfuro para producir azufre elemental. El azufre resultante reacciona después con la parte restante de la disolución de sulfuro, formando un polisulfuro soluble. En cualquier caso, se observa un efluente que contiene polisulfuro cuando el procedimiento se lleva a cabo de una forma tal que hay oxígeno disponible en una cantidad inferior a la proporción estequiométrica necesaria para oxidar todo el sulfuro a azufre elemental. Además, cuando hay disponible suficiente exceso de disolución de sulfuro, esencialmente todo el azufre que se produce es extraído de la zona de oxidación en el efluente que contiene polisulfuro, y muy poco se deposita sobre el catalizador.

Por consiguiente, es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento en que se emplea un catalizador sólido, para la producción de azufre elemental a partir de una disolución de sulfuro, de tal modo que es minimizada la desactivación por deposición de azufre sobre el catalizador sólido. Otro objeto es proporcionar un procedimiento para extraer continuamente el azufre

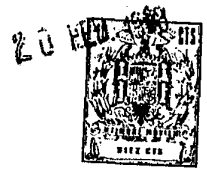


depositado a partir de la superficie de un catalizador sólido que es utilizado simultáneamente en el trabajo de la oxidación del sulfuro.

5 De acuerdo con ello, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de azufre a partir de una disolución de sulfuro, que comprende poner en contacto dicha disolución con un catalizador sólido de oxidación en una primera zona de reacción, en presencia de desde aproximadamente 0'50 a aproximadamente 0'90 átomos de oxígeno por átomo de azufre en dicha disolución,  
10 y llevar a cabo así una conversión sustancial de dicho sulfuro en polisulfuro, hacer pasar el efluente resultante de la primera zona de reacción a una segunda zona de reacción, descomponer en ella al menos una parte de dicho polisulfuro, y recuperar azufre elemental y compuestos de sulfuro resultantes.  
15

Una característica preferida de la presente invención se refiere a la producción de azufre en el caso de que la disolución de sulfuro es una disolución acuosa y amoniacal de sulfuro de hidrógeno. En este caso, la descomposición del polisulfuro en la segunda zona de reacción produce azufre elemental y sulfuro de hidrógeno. Al menos una parte del sulfuro de hidrógeno resultante es extraída después del efluente tratado, y al menos una parte del mismo es absorbida en una disolución acuosa amoniacal,  
20 que es reciclada a la primera zona de reacción.  
25

Otras características y objetos de la presente invención se refieren a disoluciones que contienen sulfuros, catalizadores de oxidación, condiciones de tratamiento y formas de tratamiento particulares, que se exponen  
30



más adelante en la memoria.

Una característica predominante de la presente invención es la utilización de un exceso de disolución de sulfuro, para evitar la acumulación de azufre depositado sobre la superficie del catalizador sólido empleado en la operación de producción de azufre. Este procedimiento da como resultado la separación del azufre depositado a la misma velocidad a que se forma. De este modo, el efecto desactivador de este azufre depositado es reducido notablemente. Además, y puesto que la disolución de sulfuro actúa en la presente invención como mecanismo para regenerar el catalizador sólido, no es necesario un procedimiento de regeneración del catalizador por separación de azufre.

La disolución que contiene sulfuro que es introducida en el procedimiento de esta invención puede derivarse de cualquier operación industrial, tal como las realizadas en instalaciones químicas, refinerías, e instalaciones de tratamiento de aguas residuales. El disolvente utilizado para formar la disolución puede ser acuoso, alcohólico, o cualquier otro disolvente orgánico polar adecuado. Típicamente, la disolución es una disolución acuosa, y por ello es denominada comúnmente "agua residual". Además, los compuestos de sulfuro están generalmente presente en pequeñas concentraciones, de menos del 5% en peso de la disolución, aunque la presente invención es efectiva con disoluciones que tienen concentraciones superiores de compuestos de sulfuro. Además, la disolución contiene corrientemente uno o más componentes que aumentan la solubilidad de los compuestos de sulfuro. Son ejemplos

20



de éstos: el amoníaco; sales metálicas de ácidos débiles, tales como carbonatos de metales alcalinos, y fosfatos; bases orgánicas tales como la metilamina, etilamina, etanolamina y propanolamina; y otros muy conocidos en la técnica. Como se ha indicado anteriormente, una clase particularmente importante de disoluciones de sulfuros comprende las disoluciones acuosas amoniacaes de sulfuro de hidrógeno.

Otro reaccionante esencial para el procedimiento de la presente invención es el oxígeno. Puede estar presente en cualquier forma adecuada, bien puro o mezclado con otros gases. Es una característica esencial de la presente invención el que el oxígeno está presente en una cantidad inferior a la proporción estequiométrica requerida para oxidar todo el sulfuro de la disolución a azufre elemental. Ordinariamente, se requiere que el oxígeno esté presente en una relación de desde aproximadamente 0'50 hasta aproximadamente 0'90 átomos de oxígeno por átomo de azufre en la disolución que está siendo sometida a tratamiento. El valor exacto dentro de este intervalo se selecciona de modo que queda suficiente sulfuro disponible para reaccionar con la producción neta de azufre. Es decir, en la presente invención se requiere que haya disponible suficiente sulfuro en exceso para formar polisulfuro con el azufre elemental que es el producto de la reacción primaria de oxidación. Como un mol de disolución de sulfuro puede reaccionar con varios moles de azufre, generalmente sólo es necesario que quede sin oxidar una pequeña cantidad de disolución de sulfuro. Por ejemplo, para una disolución acuosa amoniacaal de sulfuro de hidrógeno se compro-



bó (como se muestra más adelante en el Ejemplo II) que un 25% de esta disolución de sulfuro podía extraer de modo eficiente y efectivo el azufre elemental producido por la oxidación del otro 75% de la disolución de sulfuro. Para otros compuestos de sulfuro, y mezclas de compuestos de sulfuro, la cantidad exacta de disolución de sulfuro no oxidada necesaria para extraer la producción neta de azufre elemental, puede ser determinada por medio de ensayos analíticos adecuados.

Como se ha indicado anteriormente, en la fase de oxidación del procedimiento de la presente invención se utiliza un catalizador de oxidación sólido. En la presente invención puede ser empleado cualquier catalizador de oxidación sólido adecuado que sea capaz de efectuar la oxidación sustancialmente completa de los compuestos de sulfuro en azufre elemental. Dos clases preferidas de catalizador para la reacción de la presente invención son los catalizadores de sulfuros metálicos y los catalizadores de ftalocianina metálica.

El catalizador de sulfuro metálico preferido es seleccionado de los sulfuros de níquel, cobalto y hierro, prefiriéndose especialmente el de níquel. En algunos casos pueden emplearse mezclas de estos sulfuros metálicos. Aunque es posible poner en práctica la presente invención con un lecho de sulfuro metálico sólido, se prefiere que el sulfuro metálico esté mezclado con un material de soporte adecuado. Son ejemplos de materiales de soporte adecuados: el carbón orgánico, tal como el carbón de madera, o el carbón animal, que pueden ser activados antes de su empleo; la alúmina, sílice, circonia, tierra de infusorios, bauxi-



ta, carbones; también otros materiales de soporte de óxi-  
do inorgánico refractario, naturales o sintéticos, alta-  
mente porosos. Los materiales de soporte preferidos son  
la alúmina y el carbón orgánico activado. Puede emplearse  
5 cualquier medio adecuado de mezclar el catalizador con el  
soporte, tales como impregnarlo sumergiéndolo en una di-  
solución de una sal soluble de los componentes metálicos  
deseados, lavándolo y secándolo después. El componente me-  
tálico puede ser convertido después en sulfuro por trata-  
10 miento con sulfuro de hidrógeno, preferiblemente a tempe-  
ratura ambiente. O bien el componente metálico puede ser  
utilizado como tal en el procedimiento, llevándose a cabo  
su transformación en sulfuro durante la parte inicial del  
período de tratamiento. En algunos casos, puede ser ven-  
15 tajoso calcinar el material de soporte impregnado antes  
de sulfurarlo. En general, cuando el sulfuro metálico es-  
tá mezclado con un material de soporte, la proporción en  
peso del componente metálico puede llegar hasta aproxima-  
damente 60% o más de la mezcla total. No obstante, gene-  
ralmente se prefiere trabajar en el intervalo de desde a-  
20 proximadamente 10% hasta aproximadamente 50% en peso de  
la mezcla total.

Otro catalizador preferido para su empleo en la  
presente invención es un catalizador de ftalocianina me-  
25 tálica mezclada con un material de soporte adecuado. Los  
catalizadores de ftalocianina de metal particularmente  
preferidos incluyen los de cobalto y vanadio. Otros cata-  
lizadores de ftalocianina de metal que pueden ser emplea-  
dos incluyen las de hierro, níquel, cobre, molibdeno,  
30 manganeso y wolframio. Además, puede ser empleado cualquier



derivado adecuado de la ftalocianina de metal, incluyendo el derivado sulfonado o el derivado carboxilado. El material de soporte preferido es el carbón activado. En la literatura publicada se dan a conocer métodos y materiales de soporte alternativos para preparar catalizadores de ftalocianina de metal.

El procedimiento de la presente invención puede llevarse a cabo, bien en forma de una operación continua o discontinua. Un sistema particularmente preferido comprende un lecho fijo de catalizador sólido colocado en una zona de reacción. La disolución de sulfuro se hace pasar a través del mismo, en circulación ascendente, radial o descendente, y el oxígeno se hace pasar a través del lecho, bien en circulación concurrente o en contracorriente.

Los catalizadores pueden utilizarse también en una operación en forma de lodo o suspensión, haciéndose pasar el catalizador en circulación concurrente o en contracorriente con la disolución de sulfuro y el oxígeno. En otros casos, puede ser ventajoso llevar a cabo la reacción de oxidación en un sistema de varias fases o etapas.

La fase de oxidación del procedimiento de la presente invención es realizada a cualquier temperatura adecuada, que puede variar entre aproximadamente 0°C y aproximadamente 200°C o más, produciendo los mejores resultados una temperatura de aproximadamente 30°C a aproximadamente 100°C. La presión empleada puede ser cualquier presión que mantenga la disolución de sulfuro en fase líquida. En general, se prefiere trabajar a presiones superiores a la atmosférica, y se prefiere particularmente una presión manométrica de desde aproximadamente 1'7 a apro-



20 FEB

ximadamente 5'1 atmósferas. Además, la velocidad espacial horaria de líquido (denominada comúnmente LHSV y definida como el caudal de material de alimentación por hora dividido por el volumen total de catalizador en la zona de oxidación) está preferiblemente en el intervalo de desde aproximadamente 0'5 hasta aproximadamente 4'0.

El efluente que contiene polisulfuro, procedente de la zona de oxidación, de esta invención, se hace pasar a una segunda zona de reacción, en la que es tratado por cualquiera de los procedimientos conocidos, para descomponer los polisulfuros de azufre elemental y un compuesto de sulfuro. En algunos casos, este tratamiento puede implicar la adición de un ácido en combinación con una operación de separación para eliminar el sulfuro de hidrógeno puesto en libertad. Con polisulfuros de sodio, por ejemplo, la adición de ácido clorhídrico da como resultado el desprendimiento de sulfuro de hidrógeno y la liberación de azufre elemental libre. En otros casos, la aplicación de una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 50°C a aproximadamente 150°C superior a la utilizada en la zona de oxidación del presente procedimiento, es suficiente por sí misma para llevar a cabo la descomposición deseada. En la mayoría de los casos es conveniente aumentar la velocidad a la que el sulfuro de hidrógeno es separado de la segunda zona de reacción inyectando un gas inerte tal como el vapor de agua, o aire en la zona de reacción, en cuyo caso el sulfuro de hidrógeno es extraído en las cabezas, y como colas se descarga una suspensión que contiene azufre elemental. El azufre puede ser recuperado a partir de este efluente en suspensión por cualquiera de



los métodos conocidos para separar partículas sólidas de un líquido. Una vez separado el azufre, el líquido restante es normalmente de una demanda de oxígeno tan reducida, que puede ser evacuado convenientemente en los arroyos y ríos próximos. O por el contrario, si se desea, puede ser reciclado al procedimiento del que provenía inicialmente, para su posterior empleo en el mismo.

El sulfuro de hidrógeno que generalmente se desprende en la segunda zona de reacción puede ser desechado o evacuado de cualquier forma adecuada. Un procedimiento particularmente preferido es absorber el sulfuro de hidrógeno en una disolución acuosa amoniacal, y reciclar la disolución resultante a la zona de oxidación. Alternativamente, el sulfuro de hidrógeno puede ser absorbido en la disolución de sulfuro que es introducida en el procedimiento de la presente invención. Estos procedimientos de reciclado dan como resultado la máxima producción de azufre elemental a partir de la disolución de sulfuro introducida en el procedimiento de la presente invención.

Los ejemplos siguientes se dan para ilustrar más la forma de trabajo y la utilidad de la presente invención. No se pretende limitar la presente invención al diagrama de flujo, condiciones de tratamiento y tipos de catalizadores empleados en los mismos, ya que estos ejemplos se consideran ilustrativos, y no restrictivos.

#### EJEMPLO I

En este ejemplo se muestra la desactivación sustancial por azufre de un catalizador de oxidación sólido, cuando es empleado en la operación de oxidación de una disolución de sulfuro sin las ventajas de la presente inven-



ción.

Se fabricó un material de soporte de alúmina ha-  
ciendo pasar gotas de un hidrosol de alúmina a un baño de  
aceite, por medio de una boquilla o tobera, o un disco gi-  
ratorio, Una vez envejecido secado y calcinado, el mate-  
5 rial de soporte fué impregnado en un evaporador giratorio  
con una disolución de nitrato de níquel, en cantidad su-  
ficiente para obtener el compuesto final con un 20% en pe-  
so de níquel. Una vez secado, el material de soporte im-  
10 pregnado fué saturado con amoníaco gaseoso, y después fué  
sometido a una temperatura de 95°C, para expulsar el amo-  
níaco en exceso. La mezcla o compuesto resultante fué su-  
cesivamente lavada con agua, secada, y sulfurada haciendo  
pasar sobre ella a temperatura ambiente una corriente de  
15 sulfuro de hidrógeno diluído con nitrógeno.

El catalizador resultante, en una cantidad de  
100 cc., fué introducido en una zona de reacción. Después  
fué introducida en la zona de reacción una corriente de  
alimentación acuosa que contenía 1'67% en peso de amoníaco  
20 co y 2'35% en peso de sulfuro (calculado en forma de azu-  
fre), a una velocidad de 100 ml. por hora, estableciendo  
así la LHSV en aproximadamente 1'0. Durante todo el expe-  
rimento, la zona de reacción fué mantenida a una presión  
manométrica de entrada de 3'4 atmósferas, y una temperatu-  
25 ra de 35°C. En el curso del experimento, fué inyectado ai-  
re en la zona de reacción a una velocidad suficiente para  
suministrar 1'2 átomos de oxígeno por cada átomo de azufre  
de la corriente de alimentación de sulfuro.

Una vez alcanzadas las condiciones de trabajo,  
30 el experimento fué dividido en una serie de períodos de



20 FEB 1968

5 ensayo de tres horas de duración. Durante estos períodos de ensayo fué recogido el efluente procedente de la zona de reacción, y se analizarón muestras del mismo empleando procedimientos convencionales, para determinar la clase y cantidad de compuestos de azufre. Los resultados se resumen en la Tabla I.

TABLA I

	<u>Período de ensayo 1</u>	<u>Período de ensayo 2</u>	<u>Período de ensayo 3</u>
10 Conversión total de sulfuro, % en peso	98	93	91
Conversión en azufre elemental, % en peso	95	90	85
Tanto por ciento de azufre elemental que aparecía en el efluente	19	50	68

15

Así pues, durante el primer período de ensayo, del 95% de sulfuro que fué convertido en azufre elemental, sólo el 19% aparecía en el efluente. Es evidente que se estaban depositando sobre el catalizador cantidades sustanciales de azufre. Que esto es cierto es demostrado además por la disminución en la conversión total en azufre desde el período 1 al período 3.

20

EJEMPLO II

25

Con el fin de mostrar claramente las ventajas de la presente invención, se hizo un experimento utilizando el procedimiento de la presente invención, con el mismo material de alimentación y catalizador del Ejemplo I. El único cambio en las condiciones del procedimiento fué que la velocidad de inyección de aire era suficiente para

30



proporcionar 0'75 átomos de oxígeno por átomo de azufre en la corriente de alimentación, es decir, aproximadamente el 75% de la cantidad estequiométrica de oxígeno necesario para oxidar el sulfuro a azufre. La disolución de sulfuro se hizo pasar en mezcla con oxígeno a una zona de reacción que contenía un lecho de catalizador sólido (preparado por el método indicado en el Ejemplo I). El efluente de la zona de reacción se hizo pasar a una segunda zona de reacción, en la que cualquier cantidad de polisulfuro contenido en el efluente fué descompuesta en azufre elemental, amoniaco y sulfuro de hidrógeno. Una vez establecidas unas condiciones de trabajo constantes, se hizo un experimento de ensayo de 10 horas. Durante este experimento de ensayo se hizo un balance de azufre en la instalación. Se comprobó que durante este período fué oxidado el 76% del sulfuro presente en la corriente de alimentación. Del total de azufre introducido en la instalación durante este período, el 96% apareció en el efluente procedente de la instalación, quedando sólo el 4% en la primera zona de reacción. Además, como el 68% del sulfuro del material de alimentación fué recuperado en forma de azufre elemental a partir del efluente de la instalación, es evidente que, en total, el 72% del sulfuro del material de alimentación fué oxidado a azufre elemental. Por tanto, es evidente que el 94% del sulfuro que fué oxidado a azufre fué sacado de la zona de oxidación en forma de polisulfuro de amonio, que después fué descompuesto para dar azufre elemental. Es evidente, por consiguiente, que casi todo el azufre producido en la reacción de oxidación salió de la zona de oxidación en forma de un polisulfuro,

20



y muy poco azufre fué depositado sobre el catalizador. Este está en acusado contraste con los resultados del Ejemplo I, ya que en éste se depositaron sobre el catalizador grandes cantidades del azufre elemental resultante.

5

### EJEMPLO III

Se prepara un compuesto de monosulfonato de ftalocianina de cobalto sobre carbón activado, disolviendo sulfonato de ftalocianina de cobalto en agua a la que se añade una cantidad muy pequeña de hidróxido de amonio. A la disolución se añaden, con agitación, gránulos de carbón activado de un diámetro nominal de 0'42 mm a 0'59 mm. La mezcla se deja reposar, y después es filtrada para separar el agua en exceso. El catalizador es secado después, y se comprueba que contiene 0'5% en peso del compuesto de ftalocianina. Este catalizador, en cantidad de 100 cc., es introducido después en una zona de reacción. Después es introducida en la zona de reacción, a una velocidad espacial horaria de líquido de 1'0, una disolución acuosa de sulfuro, que contiene sulfuro de sodio en proporción suficiente para dar 1% en peso de azufre. Simultáneamente es inyectado aire en la zona de reacción, en cantidad suficiente para proporcionar 0'70 átomos de oxígeno por átomo de azufre de la corriente de alimentación. La zona de reacción es mantenida a una temperatura de 35°C y una presión manométrica de 3'4 atmósferas. Después, se descarga de la zona de reacción un efluente rico en polisulfuro, y es mezclado con ácido clorhídrico en cantidad suficiente para proporcionar un mol de ácido clorhídrico por cada mol de polisulfuro de sodio. La disolución resultante es

13-2-68



introducida después en una segunda zona de reacción, que es mantenida a una temperatura de 35°C. Después se inyecta aire en la parte inferior de la segunda zona de reacción, para que actúe como medio de separación del sulfuro de hidrógeno desprendido por la descomposición del polisulfuro de sodio. Después es descargada, de la parte superior de la segunda zona de reacción, una corriente de aire rica en sulfuro de hidrógeno, y es disuelta de nuevo en una disolución amoniacal acuosa. Por la parte inferior de la segunda zona de reacción se descarga una suspensión de azufre, y es sometida a filtración para recuperar el azufre elemental. Este procedimiento se continúa durante un período de tiempo prolongado, depositándose muy poco azufre sobre el catalizador en la zona de reacción. Además, se comprueba que la disolución acuosa descargada del procedimiento una vez hecha pasar a través del filtro de azufre no contiene sustancialmente ningún compuesto de sulfuro; y, por consiguiente, es adecuada para ser utilizada de nuevo, o, alternativamente, para su descarga en los arroyos y ríos cercanos.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, con fecha 27 de Diciembre de 1966, bajo el número 604.576 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 la presente solicitud de Patente de Invención en España por Veinte años, son los siguientes:

5                   1º.- Un procedimiento para la producción de azufre a partir de una solución de sulfuro, que comprende poner en contacto dicha solución con un catalizador sólido de oxidación en una primera zona de reacción, en presencia  
10                   de desde aproximadamente 0'50 hasta aproximadamente 0'90 átomos de oxígeno por átomo de azufre en dicha disolución, y llevar a cabo así la conversión sustancial de dicho sulfuro en polisulfuro, hacer pasar el efluente resultante de la primera zona de reacción a una segunda zona de reac-  
15                   ción, descomponer en ella al menos una parte de dicho polisulfuro, y recuperar azufre elemental resultante y compuestos de sulfuro.

                  2º.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado además porque el catalizador sólido de oxidación comprende una ftalocianina de metal compuesto con  
20                   un material de soporte.

                  3º.- Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado además porque la ftalocianina de metal es seleccionada de las ftalocianinas de hierro, níquel, cobre,  
25                   molibdeno, manganeso y wolframio, y el material de soporte es carbón activado.

                  4º.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado además porque el catalizador sólido de oxi-



dación comprende un sulfuro de un metal seleccionado del grupo que consta de níquel, hierro, cobalto, y sus mezclas, compuesto con un material de soporte.

5 5º.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado además porque las condiciones en que se lleva a cabo la formación de polisulfuro comprenden una temperatura en un intervalo de desde aproximadamente 0°C hasta aproximadamente 200°C, y una presión que mantiene a la disolución de sulfuro en la fase líquida sustancialmente.

10 6º.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado además porque la descomposición del polisulfuro es efectuada en presencia de un ácido.

15 7º.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado además porque la descomposición del polisulfuro en la segunda zona de reacción es efectuada a una temperatura en un intervalo de desde aproximadamente 50°C hasta 150°C superior a la temperatura a la que es mantenida la primera zona de reacción.

20 8º.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado además porque la disolución de sulfuro es una disolución acuosa y alcalina de un compuesto de sulfuro.

25 9º.- Un procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado además porque la disolución de sulfuro es una disolución acuosa amoniacal de sulfuro de hidrógeno.

30 10º.- Un procedimiento según la reivindicación



9, caracterizado además porque el compuesto de sulfuro recuperado de la segunda zona de reacción es sulfuro de hidrógeno, y porque dicho sulfuro de hidrógeno es recuperado a partir del efluente de dicha zona de reacción por separación con un gas inerte.

5

11<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado además porque el sulfuro de hidrógeno separado del efluente de la segunda zona de reacción es absorbido en una disolución acuosa amoniacal, y porque la disolución resultante es reciclada a la primera zona de reacción.

10

12<sup>a</sup>.- Un procedimiento para la producción de azufre a partir de una solución de sulfuro.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

15

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

Madrid,

20 FEB. 1938

P.A.

Aberto de Elzabur

PSO/.