

348647

P - 37.186

Case 1191

Memoria descriptiva

8 FEB 1968



para solicitar PATENTE DE INVENCION, en ESPAÑA 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 OXIDACION DE UN COMPUESTO
DE SULFURO SOLUBLE" (Clase Internacional COLb).



El objeto de la presente invención es un procedimiento para la oxidación catalítica de los compuestos de sulfuro solubles. Mas específicamente, la presente invención proporciona un proceso que elimina el problema de desactivación que hasta aquí infestaba los procedimientos para oxidar las soluciones de sulfuros, el cual emplea un catalizador sólido para oxidar y que trabaja en condiciones que efectúan la oxidación de sustancialmente todo el compuesto de sulfuro presente. Este problema de desactivación esencialmente implica la deposición de azufre elemental sobre el catalizador sólido. Este azufre depositado bloquea el acceso de los reactivos a los puntos activos de la superficie catalítica y, en consecuencia, desactiva al catalizador. El fundamento de la presente invención nace del reconocimiento de que una solución ideal para este problema de la desactivación implica un procedimiento para eliminar simultáneamente el azufre depositado a la misma velocidad a la que se deposita. Se ha encontrado ahora que el empleo de un disolvente del azufre mezclado con la solución de sulfuro disminuirá sustancialmente la desactivación del catalizador. Este disolvente del azufre se utiliza en la presente invención para eliminar el azufre depositado en el catalizador sólido a la misma velocidad a que se forma. Además ha sido inesperadamente encontrado que la presente invención aumentará la selectividad de la reacción de oxidación para la producción de azufre así como la velocidad de la reacción.

Grandes cantidades de indeseadas soluciones de compuestos sulfurados se producen normalmente como co-



rrientes sobrantes en un número de industrias. En particular, las soluciones acuosas que contienen sulfuro de hidrógeno son productos secundarios indeseados de muchos procedimientos industriales económicamente importantes de las industrias químicas, del petróleo y del acero. Por ejemplo, en la industria del petróleo se producen grandes cantidades de soluciones de compuestos de sulfuros en procesos tales como hidrorefinación, hidrocraqueo y reformado. Un aspecto común de éstos procesos es que trabajan con fracciones de petróleo tales como aceites de pizarras, aceites de alquitrán de hulla, y aceites crudos que invariablemente contienen cantidades de compuestos orgánicos de azufre. Durante el curso de estos tratamientos del petróleo, al menos parte de estos compuestos orgánicos con azufre se convierte en sulfuro de hidrógeno e hidrocarburos. Este sulfuro de hidrógeno es típicamente eliminado de estos procedimientos mediante su absorción en soluciones de lavado adecuadas. En una gran parte, éstas soluciones de lavado son soluciones acuosas alcalinas, y su retirada presenta problemas debido a su potencialmente elevada demanda de oxígeno biológico, que es debida principalmente a la presencia del ión sulfuro. En el caso de hidrorefinación de destilados de petróleo, se producen grandes cantidades de amoníaco y sulfuro de hidrógeno. Estos productos son generalmente absorbidos en una solución acuosa que se retira del proceso. Análogamente, el tratamiento de endulzado de gas natural con un adecuado fluido de lavado, tal como monoetanolamina, produce también una solución que contiene ión sulfuro.



El compuesto sulfuro en estas soluciones está generalmente presente como sal de una base fuerte, tal como sulfuro de amonio, sulfuro sódico, o sulfuro potásico, que puede estar ionizada en diferentes grados. Además el compuesto de sulfuro puede estar presente en el mismo tipo de asociación polar que le caracteriza, por ejemplo, soluciones de sulfuro de hidrógeno en dietanolamina. Debido a su naturaleza polar, el sulfuro de hidrógeno es soluble en soluciones acuosas en un grado considerable incluso en ausencia de agentes que aumenten su solubilidad.

Por ejemplo, a 20°C y 1 atmósfera de presión, 2,5 ml. de sulfuro de hidrógeno se disolverán en 1 ml de agua. Por tanto, el sulfuro de hidrógeno está dentro del tipo de sulfuros que se hallan presentes en éstas soluciones.

En años recientes, se ha dirigido la atención al problema de encontrar medios para convertir estos sulfuros en formas que tengan menos demanda de oxígeno y, si es posible, en una forma que tenga un valor económico sustancial. La presente invención proporciona un procedimiento para convertir estos sulfuros. El presente procedimiento puede, si se desea, ser utilizado para transformarlos en azufre elemental de valor, o alternativamente, en compuestos de azufre de reducida demanda de oxígeno adecuados para su descarga en ríos y corrientes. Básicamente, la presente invención implica un procedimiento para evitar la acumulación de depósitos de azufre desactivadores de un catalizador sólido empleado para efectuar la conversión de ión sulfuro en azufre.

Un objeto de la presente invención es pro-



porcionar un procedimiento para la producción de azufre elemental a partir de una solución de sulfuro por medio del cual se disminuye la demanda biológica de oxígeno de dicha solución de sulfuro. Otro objeto es aumentar la velocidad de la reacción de oxidación de un sulfuro, al mismo tiempo que se evita la desactivación de un catalizador sólido empleado para la oxidación del sulfuro, mediante una continua separación del azufre desde la superficie de dicho catalizador. Un objeto adicional es aumentar la selectividad del proceso de oxidación para formar principalmente azufre.

En consecuencia, la presente invención proporciona un procedimiento para la oxidación de un sulfuro soluble que consiste en poner en contacto una solución de dicho compuesto de sulfuro con un catalizador de oxidación sólido en una zona de reacción, en presencia de oxígeno y de un disolvente del sulfuro, en condiciones para efectuar la conversión de parte por lo menos de dichos compuestos de sulfuro en azufre elemental.

De acuerdo con una característica destacada de la presente invención, el disolvente del azufre es sustancialmente inmiscible con la solución de sulfuro. En esta característica, la solución de sulfuro, el oxígeno y el disolvente del azufre, sustancialmente inmiscible, se ponen en contacto con un catalizador de oxidación sólido en un reactor y en condiciones de oxidación para efectuar la producción de azufre elemental. El material que sale del reactor se pasa a una zona de separación en la que se separa una fase disolvente del azufre y una fase de solución de sulfuro tratada. Por lo menos parte



de la fase disolvente del azufre se pasa después a una zona de recuperación del azufre en la que tiene lugar la cristalización de por lo menos parte del azufre disuelto. Por lo menos parte del disolvente de azufre tratado resultante puede ser después reciclada a la zona de reacción.

5

Otros aspectos y objeto de la presente invención comprenden soluciones particulares que contienen sulfuro, catalizadores sólidos de oxidación, condiciones del procedimiento, disolventes del azufre, y configuraciones del procedimiento, descritos a continuación.

10

Una característica importante de la presente invención es la utilización de un disolvente del azufre para evitar la acumulación de azufre depositado sobre la superficie del catalizador sólido de oxidación. Este procedimiento permite la eliminación del azufre depositado a la misma velocidad a la que se forma. De este modo, el efecto desactivador del azufre depositado se reduce considerablemente. Además, es una ventaja de la presente invención el que el azufre se retire de la zona de reacción en forma que se facilita la recuperación del azufre elemental como se discutirá posteriormente Otra ventaja de la presente invención es el hecho de que el disolvente del azufre actúa aumentando la solubilidad del oxígeno en la mezcla resultante de la reacción lo que a su vez hace aumentar la velocidad de la reacción. Aún otra ventaja de la presente invención es que el disolvente del azufre aumenta marcadamente la selectividad de la reacción de oxidación para la producción de azufre elemental, lo que, como explicamos anteriormente, es una valio-

15

20

25

30



sa ventaja comercial. Esta última ventaja puede resultar de una acción masiva que nace de la capacidad de la presente invención para eliminar continuamente el producto de esta reacción de formación de azufre.

5 La solución que contiene sulfuro para ser utilizada en el procedimiento de la presente invención puede resultar de cualquier operación industrial tales como aquéllas que se realizan en las fábricas químicas, refinerías y fábricas de tratamientos de residuos. El
10 disolvente utilizado para formar la solución puede ser acuoso, alcohólico, u otro disolvente orgánico polar adecuado. La solución es típicamente una solución acuosa, y como tal se la designa comunmente como agua residual. En algunos casos, es deseable convertir los productos
15 sulfurados contenidos en esta solución en el correspondiente sulfito, tiosulfito, sulfato y/o ditionato, que están en un estado de elevada oxidación y por ello tienen una pequeña demanda biológica para el oxígeno. Por otro lado puede ser deseable convertir los compuestos
20 de sulfuro en azufre elemental. En cualquier caso el procedimiento de la presente invención puede efectuar la transformación deseada. Además, los compuestos de sulfuro están generalmente presentes en pequeñas concentraciones -menos del 5% en peso de la solución- aunque la
25 presente invención sirve también con soluciones que tienen mayores concentraciones de compuestos sulfurados. Además, la solución típicamente contiene uno o más componentes lo que aumenta la solubilidad de los compuestos de sulfuro en la solución. Ejemplos de éstos son: amoniac, sales metálicas del ácido débiles tales como car-



bonatos y fosfatos de metales alcalinos; sales orgánicas
tales como metilamina, etilamina, etanol amina, y propa-
nolamina; y otros bien conocidos técnicamente. Como in-
dicamos previamente, una clase particularmente importan-
5 te de soluciones comprende las soluciones acuosas y amo-
niacales de sulfuro de hidrógeno.

Otro reactante esencial para el procedi-
miento de la presente invención es el oxígeno. Este
puede estar presente en cualquier forma adecuada, o so-
10 lo o mezclado con otros gases. En una realización de la
presente invención en la que se desea producir azufre ele-
mental, se emplea el oxígeno aproximadamente en la can-
tidad estequiométrica necesaria para efectuar ésta trans-
formación, preferiblemente de unos 0,50 a unos 1,50 moles
15 de oxígeno por cada mol de sulfuro. Alternativamente, si
se desea reducir al mínimo la demanda de oxígeno de la
solución, con el fin de permitir su descarga en rios y
corrientes, el oxígeno estará presente en cantidad supe-
rior a la cantidad estequiométrica para convertir el sul-
20 furo en sulfato -preferentemente en una cantidad mayor
que aproximadamente 2,0 moles de oxígeno por mol de sul-
furo.

Un aspecto esencial de la presente inven-
ción es el empleo de un disolvente del azufre para efec-
25 tuar la eliminación del azufre depositado desde el cata-
lizador sólido. Cualquier disolvente adecuado del azu-
fre puede ser utilizado supuesto que sea sustancialmente
inerte para las condiciones empleadas en la reacción de
oxidación del sulfuro y que disuelve cantidades aprecia-
bles de azufre. Ejemplos de disolventes típicos del azu-
30



fre son: compuestos de disulfuro tal como el disulfuro de carbono, el disulfuro de metilo, el disulfuro de etilo y el disulfuro de metilo etilo; compuestos aromáticos, tales como benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, naftaleno, 2-metilnaftaleno, anilina, fenol y quinolina; parafinas alifáticas tales como pentanos, hexanos, heptanos, octanos, nonanos y decanos; parafinas cíclicas tales como metilciclopentano, ciclopentano y ciclohexano; compuestos halogenados tales como cloruro de butilo bromuro de propilo, dibromuro de etileno, clorobenceno y diclorobenceno; hidrocarburos olefínicos alifáticos tales como pentenos, pentadienos, hexenos, hexadienos y octenos; e hidrocarburos ciclicos olefínicos tales como ciclopentenos y ciclohexeno. Además, se pueden emplear mezclas de éstos disolventes si se desea.

La operación elegida en la presente invención comprende el empleo de un disolvente del azufre que es sustancialmente inmiscible con la solución de sulfuro que ha de ser oxidada. Además la solubilidad del azufre en el disolvente es preferentemente tal que sea marcadamente mayor a una temperatura comprendida en el intervalo de unos 80°C a unos 200°C que a una temperatura en el intervalo de unos 0°C a unos 75°C. Esta última preferencia facilita la separación del azufre mediante cristalización, si así se desea. Por tanto, el disolvente preferido del azufre se elige entre el grupo formado por el benceno tolueno, xileno y mezclas de estos tres.

Groseramente, la relación volumétrica de disolvente del azufre a solución de sulfuro utilizada en la presente invención puede ser estimada en función de la



producción neta de azufre para la solución de sulfuro particular y el catalizador utilizado, y de las características de solubilidad del disolvente del azufre. La relación se elige de manera que haya al menos suficiente disolvente del azufre para eliminar la producción total de azufre originada en la reacción de oxidación. Es preferible trabajar con cantidades sustancialmente en exceso sobre ésta cantidad mínima. Por ejemplo, para soluciones acuosas de sulfuro de menos del 10% en peso de azufre, una relación volumétrica de uno dá buenos resultados. En otros casos, la elección exacta se puede hacer mediante pruebas adecuadas, si así se desea.

Como se indicó anteriormente el procedimiento de oxidación de la presente invención utiliza un catalizador sólido para la oxidación. Cualquier catalizador de oxidación sólido que sea capaz de realizar la oxidación sustancialmente total de los compuestos de sulfuro se puede utilizar para la presente invención. Dos clases particularmente preferidas de catalizadores son los catalizadores de sulfuros metálicos y los catalizadores de ftalocianinas metálicas.

El catalizador preferido de sulfuros metálicos se selecciona entre los sulfuros de níquel, cobalto y hierro, siendo el de níquel el preferido. En algunos casos, se pueden emplear mezclas de estos sulfuros metálicos. Aunque es posible realizar la presente invención con un lecho de sulfuro metálico sólido, es preferible que el sulfuro metálico esté incorporado a un adecuado material portador. Ejemplos de materiales portadores adecuados son: carbón orgánico, tal como carbón



de madera o carbón de huesos, que deben ser activados antes de su uso; alúmina, sílice, óxido de circonio, tierra de infusorios, bauxita, carbonos; también otros materiales portadores naturales o sintéticos inorgánicos y altamente porosos. Los materiales portadores preferidos son la alúmina y los carbonos orgánicos activados. Se puede emplear cualquier medio adecuado para la composición del catalizador con el soporte, tal como impregnar éste por inmersión en una solución de una sal soluble de los componentes metálicos deseados, lavando y secando después. El componente metálico puede después ser convertido en sulfuro mediante tratamiento con sulfuro de hidrógeno, preferentemente a la temperatura ambiente. También se puede utilizar el componente metálico como tal en el proceso, realizándose la conversión en sulfuro durante la parte inicial del tratamiento. En algunos casos, puede resultar ventajoso calcinar el material portador impregnado antes de sulfurarlo. En general, cuando el sulfuro metálico está compuesto con un material portador, la cantidad en peso de componente metálico puede alcanzar hasta el 60% o más del compuesto total. Sin embargo es generalmente preferible trabajar en un intervalo alrededor del 10 al 50% en peso del compuesto total.

Otro catalizador preferido para usar con la presente invención es un catalizador de ftalocianina metálica compuesto con un material portador adecuado. Los catalizadores particularmente preferidos de ftalocianina metálica incluyen los de cobalto y vanadio. Otros catalizadores metálicos de ftalocianina que pueden ser utilizados incluyen los de hierro, níquel, cobre molibdeno,



manganeso y tungsteno. Además, se puede utilizar cualquier derivado adecuado de la ftalocianina metálica incluyendo los derivados sulfonados, los derivados carboxilados y análogos. El material portador preferido es carbón activo.

5 Otros métodos y materiales portadores para preparar catalizadores de ftalocianinas metálicas son conocidos por la literatura publicada.

El procedimiento de la presente invención se puede realizar como una operación por tandas o como una

10 operación continua. Un sistema particularmente preferido utiliza un lecho estático de catalizador sólido de oxidación dispuesto en un reactor. La solución del sulfuro mezclada con el disolvente del azufre se pasa a través del lecho fluyendo hacia arriba, radialmente, o hacia

15 abajo, y el oxígeno pasa a través en flujo paralelo o en contracorriente. Además, el catalizador se puede utilizar en una operación en suspensión o lodos en la que el catalizador pasa en corriente del mismo sentido o en contra

20 corriente con la solución de sulfuro, el disolvente del azufre, y el oxígeno. En otros casos, puede ser ventajoso realizar la reacción de oxidación en múltiples etapas.

En cualquier caso, la corriente que sale de la zona de reacción se pasa a una zona de separación. En la operación preferida en la que se utiliza un disolvente inmiscible del azufre, la fase disolvente del azu

25 fre se separa aquí de la fase solución tratada de sulfuro. Al menos una parte de la fase disolvente del azufre es después retirada de la zona de separación, y se pasa a una zona de recuperación del azufre en la que por lo

30 menos parte del azufre disuelto en el disolvente es se-



parado por cualquiera de los métodos técnicos bien conocidos. Un procedimiento preferido es enfriar el disolvente del azufre hasta el momento que comience la cristalización. El azufre precipitado se retira después del fondo de la zona de recuperación de azufre en forma de lodo. Este lodo se puede después tratar para recuperar el azufre sólido mediante cualquiera de los métodos conocidos en la técnica para separar las partículas sólidas de un líquido, tales como filtración, centrifugación o sedimentación. Puede ser preciso inicialmente sembrar la zona de recuperación de azufre con cristales de azufre con el fin de iniciar el desarrollo de la cristalización. Además, no todo el disolvente del azufre recogido de la zona de separación necesita ser tratado en la zona de recuperación de azufre. Generalmente sólo es necesario tratar una cantidad suficiente para separar la producción neta de azufre.

Una alternativa adecuada para el procedimiento de operación de la zona de recuperación de azufre implica la destilación de al menos parte del disolvente del azufre con el fin de precipitar la cantidad neta de azufre que se produce en la zona de reacción.

En cualquier caso, el disolvente diluido procedente de la zona de recuperación del azufre se mezcla, en un caso preferido, con la porción restante de la fase disolvente del azufre procedente de la zona de separación, y la mezcla se recicla después a la zona de reacción.

En el caso menos preferido en el que el disolvente del azufre es mixcible con la solución del



sulfuro, la zona de separación indicada anteriormente se
rá un típico sistema de fraccionamiento diseñado para
realizar la separación deseada. La zona de recuperación
de azufre, en este caso, puede ser una parte del sis-
tema de fracionamiento.

5

La fase de solución tratada de sulfuro
que se retira de la zona de separación mencionada an-
teriormente puede ser todavía utilizada de varias mane-
ras. Por ejemplo, puesto que su contenido en sulfuro es
tá típicamente disminuido, se puede reciclar al proce-
dimiento industrial de donde procede para utilizarla de
nuevo allí. Ahora bien, la corriente de salida tratada
puede estar suficientemente disminuida en demanda de
oxígeno biológico para que pueda ser soltada razonable-
mente en rios y corrientes.

10

15

La reacción de oxidación de la presente
invención se realiza a cualquier temperatura adecuada,
que puede variar desde unos 0°C a unos 200°C o más.
Cuando el procedimiento de la presente invención tra-
baja de manera que se produce azufre elemental con ele-
vada selectividad, es preferible operar dentro de un
intervalo de 0°C a 125°C aproximadamente. Y cuando el
procedimiento trabaja para producir sulfato con eleva-
da selectividad (aún se produce azufre elemental como
producto minoritario), se prefiere operar dentro de un
intervalo de unos 100 a unos 200°C aproximadamente.

20

25

La presión empleada puede ser cualquiera
que mantenga a la solución del sulfuro y al disolvente
del azufre en fase líquida. En general, se prefiere
trabajar a presiones superiores a la atmosférica, y es

30

3-2-68



particularmente adecuada una presión entre unas 1,8 atmósferas manométricas a unas 5,1 atmosferas manométricas.

5 La velocidad espacial horaria del líquido (VEHL) se define como el volúmen de solución de sulfuro cargada por hora dividida por el volúmen total de catalizador dentro de la zona de oxidación. Para la presente invención, se prefiere una velocidad espacial en el intervalo entre unos 0,5 a 4,0 aproximadamente.

10 Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar mejor el modo de operar y utilizar la presente invención. Estos, sin embargo, no pretenden limitar el campo de aplicación de la presente invención.

15 Ejemplo I

Este ejemplo presenta la sustancial desactivación por el azufre en un catalizador de oxidación sólido cuando éste se emplea para oxidar una solución de sulfuro sin las ventajas de la presente invención.

20 Un material portador de alúmina (fabricado introduciendo gotas de un hidrosol de alúmina en un baño de aceite por medio de una boquilla o disco rotatorio, y después envejeciendo, secando y calcinando las partículas de hidrogel resultantes) fue impregnado, en un evaporador rotatorio, con una solución de nitrato de níquel en cantidad suficiente para obtener un compuesto final con un 20% en peso de níquel. Después de
25 secar, el material portador impregnado fué saturado con amoníaco gaseoso y después sometido a una temperatura de 95°C. con objeto de eliminar el exceso de amoníaco.
30



El compuesto resultante fué sucesivamente lavado con agua, secado y sulfurado mediante el paso sobre él a la temperatura ambiente de una corriente de sulfuro de hidrógeno diluida con nitrógeno.

5 El catalizador resultante, en cantidad de 100 c.c., fué cargado en la zona de reacción. Una corriente acuosa que contenía 1,67% en peso de amoniac y 2,35% en peso de sulfuro (calculado como azufre) fué después pasada por la zona de reacción a una ve
10 loidad de 100 ml. por hora, resultando así la VHEL alrededor de 1,0. La zona de reacción se mantuvo con una presión en la entrada de 3,4 atmósferas, man, y a una temperatura de 35°C. Además se inyectó aire en la zona de reacción a una velocidad suficiente para obtener 1,2
15 átomos de oxígeno por cada átomo de azufre de la corriente de sulfuro de alimentación.

Después de alcanzar las condiciones de operación, el experimento fué dividido en una serie de períodos de ensayo de tres horas de duración. Durante
20 éstos períodos de ensayo la corriente de salida de la zona de reacción fué recogida, y se analizaron muestras de ésta, empleando técnicas convencionales, para conocer el tipo y cantidad de los compuestos de azufre. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

25

TABLA I

	período de ensayo 1	período de ensayo 2	período de ensayo 3
Conversión total de sulfuro, % en peso	98	93	91

3-2-68



TABLA I (cont.)

	<u>período de ensayo 1</u>	<u>período de ensayo 2</u>	<u>período de ensayo 3</u>
5	conversión a azufre elemental, % en peso		
	95	90	85
	porcentaje de azufre elemental que aparece en la corriente de salida		
10	19	50	68

Por tanto, durante el primer período de ensayo, del 95% de sulfuro convertido en azufre elemental, solamente el 19% aparecía en la corriente de salida. Es evidente que han sido depositadas sobre el catalizador cantidades sustanciales de azufre. Que esto es así, se demuestra aún más por la disminución en la conversión de azufre total desde el período 1 al período 3.

20 EJEMPLO II

Con objeto de mostrar claramente las ventajas de la presente invención, se hizo un experimento empleando el procedimiento de la presente invención con la misma corriente de entrada y el mismo catalizador del ejemplo I. La única variación en las condiciones del procedimiento fué que la velocidad de inyección de aire era suficiente para proporcionar 2,0 átomos de oxígeno por átomo de azufre de la corriente de entrada. De acuerdo con la presente invención, se inyectó xileno en la zona de reacción mezclado con la solución de sul-



furo y a una velocidad volumétrica de 100 c.c. por hora para que la relación volumétrica de disolvente de azufre a corriente de alimentación quedara ajustada en la unidad. La corriente de salida de la zona de reacción se
5 pasó a una zona de separación en la que se separó una fase xileno de una fase acuosa. Estas fases fueron después analizadas separadamente para determinar su contenido en azufre. Esencialmente, todo el azufre que aparecía en la fase xileno estaba presente como azufre elemental, mientras que en la fase acuosa estaba presente como productos
10 con mayor oxidación tales como sulfito, ditionato y sulfato, y algo de sulfuro sin reaccionar.

Después de alcanzar las condiciones de operación, se dividió el experimento en una serie de períodos de ensayo de cuatro horas cada uno. Los resultados
15 del análisis para éstos períodos se presentan en la Tabla II.

20

TABLA II - Resumen de resultados - catalizador NiS

período nº	% de sulfuro convertido	% de S total recuperado**	% de S total en la fase acuosa*	% de S total en la fase xileno*
1	100	104,8	21,8	83,0
2	100	112,5	23,2	89,3
3	100	86,5	20,5	66,0
4	100	93,8	23,4	70,4
5	100	109,6	22,1	87,5
6	100	106,9	22,1	84,8

*Basado en la cantidad de azufre en la corriente de alimentación y calculado como azufre elemental

** Los valores mayores que 100% se deben a la eliminación de los depósitos de azufre acumulados mientras que se alcanzan las condiciones de operación.





A partir de ésta tabla, se puede ver que se presentó una elevada proporción de actividad del catalizador para la oxidación del sulfuro durante todo el experimento. Además, tolerando las pequeñas variaciones en la velocidad de eliminación del azufre depositado desde el catalizador, está claro que sustancialmente todo el azufre producido fué eliminado de la zona de reacción. Por ejemplo, consideremos los resultados del período 4 que muestra que el 93,8% del azufre suministrado a la instalación durante este período apareció en la corriente de salida, y que el 70,4% fué recuperado como azufre elemental en la fase xileno, mientras que sólo el 23,4% apareció en la fase acuosa como productos de oxidación de la reacción solubles en agua.

Este ejemplo muestra claramente la capacidad de la presente invención para evitar la deposición de cantidades sustanciales de azufre elemental sobre el catalizador y retrasar la desactivación de éste.

EJEMPLO III

Se preparó un compuesto de monosulfonato de ftalocianina cobalto sobre carbón activo, disolviendo sulfonato de ftalocianina cobalto en agua a la que se añadió hidróxido amónico. A la solución se añadieron gránulos de carbón activo de 0,42 a 0,59 mm. de diámetro nominal, con agitación. Se dejó reposar la mezcla, y después se filtró para separar el exceso de agua. Se secó el catalizador y se encontró que contenía 0,5 % en peso del catalizador de ftalocianina.

100 c.c. de éste catalizador se colocaron



8 FEB

en la zona de reacción. Se pasó por ésta zona una solución de sulfuro mezclada con igual volumen de xileno. La composición de la solución de sulfuro y las condiciones del proceso fueron las mismas indicadas en el Ejemplo II. Los resultados del análisis de la corriente de salida de la zona de reacción se dan en la tabla III.

5

TABLA III - Resumen de resultados - Catalizador de cobalto ftalocianina

período nº	% de sulfuro convertido*	% de S total recuperado*	% de S total en la fase acuosa*	% de S total en la fase xileno*
1	99	99,2	28,0	71,2
2	--	100,4	31,2	69,2
3	97	98,5	33,3	65,2
4	--	100,9	28,9	72,0
5	95	98,4	39,7	58,7
6	--	98,0	29,6	68,4

* Basado en la cantidad de azufre en la corriente de alimentación y calculado en todos los casos como azufre elemental.





Esencialmente todo el azufre en la fase xileno es azufre elemental mientras que los productos de mayor oxidación aparecen en la fase acuosa. De nuevo es evidente a partir de los datos de la tabla III que no fueron depositadas sobre el catalizador cantidades sustanciales de azufre elemental, y que la actividad del catalizador se mantuvo en niveles altos. Estos resultados están en marcado contraste con los resultados obtenidos cuando el proceso se realiza sin cargar xileno en la zona. En este último caso, más del 50 % del azufre elemental que se forma permanece en el catalizador, y la actividad del catalizador disminuye rápidamente.

EJEMPLO IV

Una corriente residual de agua procedente de una operación de hidrorefino, que contenía 0,5 % en peso de sulfuro, se mezcló con un volumen igual de diclorobenceno, y la mezcla resultante se pasó por la zona de reacción, que se cargó con un catalizador preparado de acuerdo con el método descrito en el ejemplo I. La zona de reacción se mantuvo a una temperatura de 125°C y una presión de 3,4 atmósferas man. En la zona de reacción se inyectó también aire en cantidad suficiente para disponer del doble de la cantidad estequiométrica de oxígeno necesaria para oxidar al sulfuro de la corriente de agua en azufre elemental. La mezcla resultante de solución residual y diclorobenceno se pasó a una velocidad suficiente para mantener un VEHL de 2,0 basado en la solución mezclada.

La corriente de salida de la zona de reac-



5 ción se pasó a través de una zona de separación que se mantenía a la misma temperatura que la zona de reacción. Aquí la fase de diclorobenceno que contenía el azufre se separa de la fase acuosa tratada. La fase diclorobenceno con el azufre se pasó después a través de un sistema refrigerante y a una zona de recuperación de azufre que se mantuvo a unos 50°C de temperatura. En esta última zona, se forma un precipitado de azufre que sedimenta en el fondo de la zona. Por el fondo de ésta zona de recuperación de azufre se sacó un lodo de azufre precipitado que se filtró para recuperar el azufre elemental. Una solución diluida de diclorobenceno se retiraba de las partes superiores de ésta zona de recuperación de azufre, se pasaba a través de elementos de calefacción para restablecer su temperatura de 125°C aproximadamente, y después se reciclaba a la zona de reacción.

15 El sistema funcionó durante un período prolongado de tiempo sin desactivación esencial del catalizador debida a la deposición de azufre, y con recuperación de cantidades sustanciales de azufre. Durante este período la fase acuosa que salía de la zona de separación disminuyó su contenido en sulfuro para permitir su lanzamiento sin riesgos en ríos y corrientes.

25 EJEMPLO V

Gasolina de destilación directa se lavó con una solución diluida de hidróxido sódico (peso específico de 1,036 a 15,6°/15,6°C) en una zona de lavado con objeto de eliminar el sulfuro de hidrógeno. La solución de lavado se retiró periódicamente del fondo de la zona



de lavado y se encontró que contenía cantidades aprecia-
bles de sulfuro sódico. La solución de lavado se mezcló
después con un volúmen igual de benceno y se llevó a la
zona de reacción donde se puso en contacto, en las mis-
5 mas condiciones que las indicadas en el ejemplo IV, con
aire en cantidad suficiente para proporcionar la cantidad
estequiométrica de oxígeno necesaria para efectuar la oxi-
dación del sulfuro sódico a sulfato sódico, y con un ca-
talizador preparado de acuerdo con el método descrito en
10 el ejemplo I. La corriente de salida de la zona de reac-
ción se pasó a una zona de separación en la que se sepa-
ró una fase benceno de una fase acuosa. La fase de ben-
ceno se retiró y sometió a condiciones de cristalización
y después se recicló a la zona de reacción. La fase acuo-
15 sa se retiró de la zona de separación y se encontró que
tenía muy poca demanda de oxígeno biológico. En conse-
cuencia se descargó en una corriente fluvial próxima. El
sistema funcionó durante un prolongado período de tiempo
y el catalizador de la zona de reacción no fué desactiva-
20 do por la deposición de azufre.

EJEMPLO VI

Este ejemplo presenta los resultados de una
serie de experimentos en tanda ideados para demostrar
25 la mejora sustancial en la velocidad de reacción y la
selectividad para la producción de azufre elemental que
son características singulares de la presente invención.

Se realizaron una serie de experimentos en
un matraz de laboratorio de tres bocas que estaba equipa-
do con un agitador rotatorio convencional. En cada expe-
30



5 rimento se colocó una cantidad de 400 ml. de una solu-
ción amoniacal acuosa de sulfuro de hidrógeno, que con-
tenía el 1,67 % en peso de amoníaco y el 2,35 % en peso
de sulfuro (calculado como azufre). Durante el curso de
10 cada experimento, se inyectó aire en el matraz a una ve-
locidad equivalente a 0,25 moles de oxígeno por átomo gra-
mo de azufre de la solución por hora. Todos los experimen-
tos se realizaron a la presión atmosférica y todos se co-
menzaron a la temperatura de 25°C. En estos experimentos
15 se utilizaron dos catalizadores diferentes. Para los ex-
perimentos A y B se empleó 4 gramos de 0,5 ftalocianina
monosulfonato en carbón activo "Nuchar WA" preparado de
acuerdo con el método descrito en el ejemplo III. Para
los experimentos C y D, se utilizaron 10 gramos de cata-
lizador de sulfuro de níquel sobre alúmina, que contenía
20 % en peso de níquel y que fué preparado de acuerdo con
el método descrito en el ejemplo I.

20 Con el fin de demostrar claramente algunas
de las ventajas de la presente invención, se añadieron
400 ml. de xileno al matraz, en los experimentos B y D
mientras que los experimentos A y C se hicieron en ausen-
cia de un disolvente del azufre.

25 Puesto que la reacción de oxidación del sul-
furo es exotérmica y puesto que no se hizo ningún intento
para controlar la temperatura del matraz durante el expe-
rimento, la temperatura en el matraz subió durante cada uno
de estos experimentos. Este aumento de temperatura es una
indicación de la velocidad de reacción. Además, la termi-
nación de la reacción está indicada por una rápida caída
30 de temperatura después de alcanzar un máximo. Al terminar



la reacción el contenido del matraz de cada experimento fué sometido a un análisis convencional para determinar el azufre elemental. Los resultados de los experimentos y análisis se indican en la tabla IV.

5 TABLA IV - Resultados de los ensayos en tanda

<u>Experimento</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
xileno ml.	0	400	0	400
solución de sulfuro, ml	400	400	400	400
10 aumento de temperatura durante la primera hora, °C	2,1	4,2	3,9	4,4
tiempo para alcanzar la máxima temperatura, T horas	4,5	3,8	3,8	4,0
15 rendimiento en azufre elemental %	60	83	78	85

En esta tabla, se puede ver que en los experimentos B y D había un marcado aumento en el rendimiento de azufre elemental respecto a los experimentos de control A y C (a saber 23 % en B y 7 % en D). Esto pone claramente de manifiesto la aumentada selectividad para la producción de azufre que es una notable característica de la presente invención. Análogamente, la incrementada velocidad de reacción para el procedimiento de la presente invención se muestra claramente en los datos de aumento de temperatura en la primera hora y del tiempo para alcanzar la máxima temperatura, siendo ambas cosas, como se explicó anteriormente, una indicación de la velocidad de reacción. Por ejemplo, para el catalizador de ftalocianina, los resultados indican un aumento de temperatura 2,1°C mayor en la primera hora y la terminación de la reacción en 3,8 ho-



5 ras para el procedimiento de la presente invención, en vez de 4,5 horas. Por tanto, la superioridad del procedimiento de la presente invención, en los puntos de velocidad de reacción y selectividad para la producción de azufre, es evidente.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el día 27 de diciembre de 1966, bajo el N^o 604.658, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10 - 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:

15 1.- Un procedimiento para la oxidación de un compuesto de sulfuro soluble, que consiste en poner en contacto una solución de dicho compuesto con un catalizador sólido de oxidación en una zona de reacción, en presencia de oxígeno y un disolvente del azufre, en condiciones para efectuar la conversión de por lo menos parte de dicho
20 compuesto de sulfuro en azufre elemental.

25 2.- El procedimiento de la reivindicación 1, caracterizado además porque el catalizador de oxidación sólido consiste en una ftalocianina metálica compuesta con un material portador.

30 3.- El procedimiento de la reivindicación 2, caracterizado además porque la ftalocianina metálica está seleccionada entre las ftalocianinas de hierro, níquel, cobre, molibdeno, manganeso y wolframio y el material portador es carbón activo.

3-2-68 4.- El procedimiento de la reivindicación 1,



caracterizado además porque el catalizador sólido de oxidación consiste en un sulfuro de un metal seleccionado entre el níquel, hierro, cobalto y mezclas de éstos, compuesto con un material portador.

5 5.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado, además porque las condiciones para realizar la conversión del sulfuro incluyen una temperatura comprendida en el intervalo de unos 0°C a unos 200°C, y una presión que mantiene la solución de sulfuro en fase líquida sustancialmente.

10 6.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado además porque el oxígeno está presente en cantidad de alrededor de 0,5 a unos 2,0 moles de oxígeno por mol de sulfuro.

15 7.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado además porque el disolvente del azufre es sustancialmente inmiscible con la solución de sulfuro, porque la conversión se realiza a una temperatura entre aproximadamente 0°C y unos 20 125°C, y porque al menos parte de la corriente de salida de la zona de reacción es separada para obtener una fase disolvente del azufre y una fase de solución de sulfuro tratada.

25 8.- El procedimiento de la reivindicación 7, caracterizado además porque la fase disolvente del azufre se trata para recuperar por lo menos parte del azufre elemental allí disuelto, y porque por lo menos parte del disolvente del azufre tratado resultante se vuelve a la zona de reacción.

30 9.- El procedimiento de la reivindicación 8,



caracterizado además porque el azufre elemental disuelto es recuperado por cristalización.

5 10.- El procedimiento de la reivindicación 8, caracterizado además porque el azufre elemental disuelto es recuperado por destilación de la fase disolvente del azufre.

10 11.- El procedimiento de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado además porque la solución de sulfuro es una solución acuosa amoniacal de sulfuro de hidrógeno.

12.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado además porque el disolvente del azufre se elige entre hidrocarburos aromáticos, y mezclas de hidrocarburos aromáticos.

15 13.- El procedimiento de la reivindicación 12, caracterizado además porque el disolvente del azufre se selecciona entre el benceno, tolueno, xileno y mezclas de éstos.

20 14.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el disolvente del azufre es un hidrocarburo halogenado.

15.- Un procedimiento para la oxidación de un compuesto de sulfuro soluble.

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



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

Madrid, 8 FEB 68

P.A.

Alonso de Elzabur
f. b.

3-2-68

f.b.