



a temperatura elevada y el objeto de la invención es el de proveer un método de preparación que, técnica y económicamente, es más ventajoso y produce sulfuro de mayor pureza que el obtenido por los métodos conocidos hasta ahora.

5 Varios métodos y procedimientos han sido sugeridos para la reducción de dióxido de sulfuro a sulfuro elemental, todos los cuales van dirigidos a combinar el oxígeno contenido en el SO_2 a un material conveniente y liberar -- así sulfuro elemental. Frecuentemente, tales agentes reductores son carbón en sus varias formas y compuestos de carbón adecuados y pueden estar presentes en estado gaseoso, líquido o sólido. Nuestra presente invención se refiere al uso de carbón sólido, como agente reductor, en condiciones convenientes.

10 En el pasado, el carbón sólido ha sido sugerido y usado para la reducción de SO_2 en métodos, en los que el SO_2 , conteniendo gases, es pasado a través de un lecho de coque a la temperatura requerida para la reducción. Por -- razones económicas ha sido sugerido también el usar carbón en lugar de coque, pero estos métodos han resultado ineficientes debido a contaminación del sulfuro por la formación de alquitrán. (Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie nº 9, Schwefel Teil A página 238, 8 edición 1942).

15 En un lecho de coque o de carbón calientes, ocurre también la sintetización de escorias que tienden a causar bloqueos en dicho lecho y a impedir el paso del gas y reduce el espacio de contacto efectivo entre el gas y el carbón reductor. Semejante lecho debe contener, necesariamente, un exceso substancial de carbón reductor, por lo --



10 FEB 1968

5 cual, el sulfuro liberado por reducción, reacciona a las temperaturas prevalentes con el carbón, dando lugar a compuestos sulfurosos de carbono, que requieren una cantidad correspondiente de SO_2 , presente en los gases finales, -- con el fin de permitir la recuperación del contenido de -- sulfuro de dichos compuestos sulfurosos de carbono, como sulfuro elemental, mediante el uso de un proceso catalítico.

10 En la Patente alemana nº 425.664 se descubre un método según el cual en un quemador de polvo de carbón, -- puede ser usado dióxido de sulfuro conteniendo gases, en mezcla con la combustión de aire o en lugar del mismo, -- para producir sulfuro elemental.

15 Sin embargo, en la práctica de este método, se han encontrado dificultades debidas a la formación de alquitrán y, por consiguiente, el método no ha alcanzado -- nunca importancia práctica (Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie nº 9 Schwefel Teil A, s.238, 8 Auflage - - 1942).

20 El método de acuerdo con la presente invención, permite llevar a cabo ventajosamente la reducción del dióxido de sulfuro por medio de carbón sólido, sin las desventajas arriba descritas, particularmente respecto a la pureza del sulfuro elemental recuperado.

25 Las características de la invención se manifiestan en la reivindicación 1.

La reducción del dióxido de sulfuro por medio de carbono ha sido estudiada y se ha comprobado que el -- carbón o el material conteniendo carbón, es mucho más - -



reactivo que el coque. El método según la invención ha --
conseguido que pueda utilizarse carbón para la reducción
de SO_2 , con eliminación de las desventajas debidas al mis-
mo, como ocurría en los métodos antes conocidos.

5 El carbón finamente dividido es suspendido en el
dióxido de sulfuro, conteniendo gases, en el espacio de -
reacción y a altas temperaturas la reducción de SO_2 es lo
bastante rápida, produciéndose pocos productos de la reac-
ción de sulfuro y carbón, ya que es posible utilizar aquí
10 una dosificación de la cantidad mínima, conveniente de -
carbón requerida para el suministro de calor y para la re-
ducción. Consecuentemente, es posible una utilización com-
pleta del carbón en virtud de la suspensión efectiva, en
tanto que la necesaria alta temperatura es alcanzada al -
15 mismo tiempo.

El flujo de la suspensión es, preferiblemente, -
pasado hacia abajo en la cámara de reacción tipo pozo y -
la dirección del flujo se hace cambiar en la parte baja -
del pozo, con el fin de remover las partículas contenidas
20 en la corriente de gas. Este método para separar sólidos
permite utilizar incluso carbón conteniendo cenizas.

Similarmente, es posible utilizar como gases de
sulfuro de dióxido, gases emergiendo directamente de hor-
nos de calcinar, de sintetizar o de fundir, pudiendo con-
25 tener los gases así utilizados, polvo y también oxígeno,
siendo evitado con éxito el desfavorable efecto del oxí-
geno para la reacción reductora en nuestro método, median-
te la suspensión del carbón en los gases y siendo, además,



utilizado el calor de la combustión del oxígeno y el carbón para alcanzar el grado de calor necesario, para la reacción de reducción.

Con el fin de alcanzar la alta temperatura requerida para la reducción, es preferible que el sulfuro dióxido conteniendo gases, esté ya caliente cuando entra en el pozo de reacción, y así puede ser tomado del proceso que lo produce a una temperatura tan alta como sea posible con lo que el consumo de carbón es correspondientemente reducido.

La ventaja de una elevada temperatura para reducir dióxido de sulfuro con carbono, resulta claramente evidente cuando se examinan las constantes de equilibrio de las reacciones relevantes, siendo presentadas estas constantes a tres temperaturas diferentes en la siguiente tabla.

		1000°K	1200°K	1400°K
(1)	$2\text{COS} \rightarrow 2\text{CO} + \text{S}_2$ $K = \frac{(\text{CO})^2 \cdot \text{S}_2}{(\text{COS})^2}$	0,0208	0,881	12,6
(2)	$\text{C} + \text{S}_2 \rightarrow \text{CS}_2$ $K = \frac{(\text{C S}_2)}{(\text{S}_2)}$	11,5	8,87	7,48
(3)	$\text{S}_2 + 2\text{CO} \rightarrow 2\text{COS}$ $K = \frac{(\text{COS})^2}{\text{S}_2(\text{CO})^2}$	48,1	1,13	0,0792
(4)	$\text{SO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{COS} + \text{CO}$ $K = \frac{(\text{COS})(\text{CO})}{(\text{SO}_2)}$	$3,35 \times 10^6$	$8,45 \times 10^6$	$16,1 \times 10^6$
(5)	$2\text{COS} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CS}_2$ $K = \frac{(\text{CO}_2)(\text{CS}_2)}{(\text{COS})^2}$	0,116	0,130	0,142

(D. Bienstock; L.W. Brunn; E.M. Murphy; H.E. Benson: Dióxido de Sulfuro - Su Química y Separación de los Gases Industriales de Deshecho, página 38 "Bureau of Mines Informa-

5

10

15

20

25



tion Circular 7836).

5 Con respecto a los factores de equilibrio de las diversas reacciones presentadas en la tabla anterior, puede observarse que en todas las reacciones el equilibrio cambia con el aumento de la temperatura en la dirección de la producción de sulfuro elemental, de forma que, incluso teóricamente, resulta ventajoso el uso de altas temperaturas, lo cual se realiza con éxito en el método de la invención, sin las desventajas existentes en los procedimientos anteriores.

10 La utilización de carbón para la reducción de dióxido de sulfuro puede también ser empleada en el método del lecho fluidificado, consistiendo el citado lecho fluidificado, ya sea en partículas de carbón o de un material inerte conveniente. Los gases a reducir son insuflados a través del lecho fluidificado, en el cual se mantiene una alta temperatura y, en el caso de material inerte fluidificado, el carbón de reducción es introducido en el lecho fluidificado, en la proporción apropiada con respecto a la cantidad de gas que ha de ser reducido.

15 Los sólidos separados del lecho fluidificado son separados del flujo de gas en una forma conocida por sí misma y pueden, cuando sea necesario, ser reincorporados al lecho fluidificado.

20 En la práctica, el método de lecho fluidificado da origen a alguna que otra dificultad, comparado con la reducción por suspensión, ya que, por ejemplo, el efecto de sintetización causado por el carbón en ceniza, es más difícil de controlar aquí. Una importante ventaja de la re



ducción por suspensión es el hecho de que, mientras el material de escoria contenido en el carbón y el polvo posiblemente arrastrado por los gases, tienden a fundir e las altas temperaturas propicias para el proceso, la separación de partículas, cambiando la dirección del flujo, se realiza sencillamente desde un flujo dirigido hacia abajo en el pozo, incluso en el caso de sólidos y fundidos, juntos.

El calor consumido para la reducción es suministrado por la combustión del carbón, mientras que el oxígeno necesario está contenido en el dióxido de sulfuro conteniendo gas o puede ser introducido separadamente; por ejemplo, insuflándolo en el horno. La formación de la suspensión es controlada de tal manera, mediante arreglos apropiados y mediante el dimensionamiento del pozo de reacción, que el calor necesario pueda ser suministrado por combustión del carbón sin impedir por ello la reducción de dióxido de sulfuro.

Ejemplos

Experimentos de reducción fueron llevados a cabo en un horno con un pozo vertical de 1,20 m. de diámetro y una altura de 6,5 m. El ancho de la parte anexa de sedimentación era de 1,20 m., su longitud de 3,5 m. y la altura de 1 m.

En su lado opuesto, el pozo, fué dotado de un tubo vertical elevador a través del cual los gases son descargados, teniendo un diámetro de 0,76 m. y una altura de 4,7 m.



El tratamiento del gas subsiguiente al horno incluye el enfriado, purificación, condensación de catalizadores y del sulfuro.

5 En la reducción de dióxido de sulfuro conteniendo gases (o mejor, gases conteniendo dióxido de sulfuro), el objeto es recobrar la mayor proporción posible del sulfuro contenido en el dióxido de sulfuro, como sulfuro elemental. Por lo tanto, la operación debe ser llevada a cabo a una temperatura suficientemente alta, y en los experimentos se trató de mantener el grado de reducción de los gases a un nivel tal que el montante total de los componentes de reducción ($\text{CO} + \text{COS} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}$) fuera aproximadamente el doble de la cantidad de SO_2 .

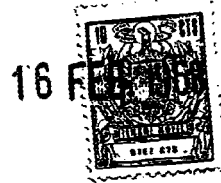
10 Fueron efectuados experimentos a cada lado del equilibrio óptimo de reducción y la temperatura de los gases y análisis de los gases, fueron observados a diversos puntos en el horno. La duración de cada experimento, (de 1 a 3 días), fué suficiente para proveer un estado de equilibrio térmico en el horno.

15 El SO_2 conteniendo gas a reducir fué introducido en la parte alta del horno a una temperatura de unos 900°C y el polvo de carbón finamente dividido, fué suspendido en él.

20 La composición del carbón utilizado fué la siguiente:

25 C 70, 4 %; H 4,3 %; S 1,0 %; N 1,3 %; O_2 10 % y cenizas 13% y humedad aproximadamente 2 %.

Los siguientes tres ejemplos representan la tónica



de los exxperimentos. La cantidad de materiales, (SO_2 con-
teniendo gas y polvo de carbón), utilizados en los experi-
mentos, se indican en la Tabla I y los análisis de gas to-
mados del horno a las temperaturas indicadas, son presen-
tados en la Tabla II.

El equilibrio de las reacciones pertinentes ha
sido conseguido dentro del alcance del tiempo disponible
y también de la temperatura y, después de esto, el trata-
miento final de los gases tiene como resultado en una for-
ma antes conocida por sí misma, el sulfuro elemental como
producto de condensación y gas practicamente exento de SO_2 .
En el gas introducido en el horno, la razón oxígeno a dió-
xido de sulfuro, ha sido de 1:1,75, o la cantidad de oxí-
geno ha sido de alrededor del 55% de la de dióxido de sul-
furo. A pesar de este alto contenido de oxigeno, ha sido -
posible llevar la reducción de SO_2 hasta el estado teórico
de equilibrio.

Ejemplo 1.

A una temperatura de 1250°C , la cantidad total -
de los componentes del gas reductor $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{CO} + \text{COS}$ es
teóricamente de 4,35% y la de SO_2 5,33%. Los valores co-
rrespondientes, mediante análisis de gas, fueron 4,8% y --
5,2% respectivamente.

Ejemplo 2.

A una temperatura de 1250°C la cantidad total de
 $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{CO} + \text{COS}$ es, teóricamente, de 8,08% y la canti-
dad de SO_2 2,26%; los análisis de gas dieron 8,35% y 2,8%
respectivamente.



Ejemplo 3.

A una temperatura de 1250°C la cantidad total de H₂ + H₂S + CO + COS es, teóricamente, de 6,56% y la de SO₂ es de 3,25%; los análisis de gas dieron 6,4% y 3,4%, respectivamente.

5

Puede verse, por los ejemplos reseñados que, en las circunstancias experimentales, era perfectamente posible mantener bien el proceso bajo control; que los resultados experimentales cuadran con los cálculos teóricos y que, el proceso, no es sensible a variaciones en el grado de reducción.

10

Se ha comprobado que, a sub-reducción y a super-reducción, la recuperación de sulfuro es algo menor que a reducción normal, pero que la pureza del sulfuro es de primera calidad en cada caso.

15

Tabla I.

Reducción de SO₂ con polvo de carbón.

Balance material de las series experimentales en la parte del horno -kg/h.

20

Componente

En

Fase gas	Nº 1	Nº 2	Nº 3
- sulfuro	300,0	300,0	300,0
- hidrógeno	5,2	5,2	5,1
- oxígeno	555,6	555,9	561,1
- nitrógeno	1786,9	1787,8	1804,7
- carbono	17,1	17,1	16,5
- polvo de carbón (188,0)		(250,0)	(231,2)
- sulfuro	1,9	2,5	2,3

25



	- hidrógeno	8,3	11,0	10,2
	- oxígeno	21,0	28,0	25,9
	- nitrógeno	2,4	3,2	3,0
	- carbono	130,4	173,4	160,3
5	Fuera Fase gas	Nº 3	Nº 9	Nº 12
	- sulfuro	301,9	302,5	302,3
	- hidrógeno	13,5	16,2	15,3
	- oxígeno	576,6	583,8	587,0
	- nitrógeno	1789,3	1791,0	1807,7
10	- carbono	145,5	188,5	174,8
	Polvo volátil			
	- carbono	2,0	2,0	2,0

Cantidades introducidas para reducción de dióxido de sulfuro.

15 Nº 1 - Aproximadamente 82,5 k-moléculas o aproximadamente 1850 metros cúbicos normales por hora de gas de la siguiente composición:

SO₂ 11,4%; H₂O 3,1%; CO₂ 1,7%; N₂ 77,4%; y O₂ 6,4%.

Suministro de carbón 188 kilos por hora.

20 Nº 2 - Cantidad y análisis de gas como arriba.
Carbón alimentado 250 kilos por hora.

Nº 3 - Aproximadamente 83,3 k-moleculas o unos 1870 m³ normales por hora de gas, de la siguiente composición:

25 SO₂ 11,3%; H₂O 3,1%; CO₂ 1,7%; N₂ 77,3% y O₂ 6,6%.

Alimentación carbón 231 kilogramos por hora.

NOTA: Estos valores representan análisis húmedos, mientras que los de la Tabla 2 representan análisis secos.

Los números se refieren a los análisis de gas de la Tabla II.

Reducción de SO₂ por polvo de carbón.

Tabla II

Nº Nota	Temperatura °C	Componentes gas, porcentaje por vol.							
		H ₂	H ₂ S	CO	COS	SO ₂	CO ₂	O ₂	N ₂
<u>Nº 1</u>									
1	900	-	-	-	-	11,72	1,79	6,62	79,87
2	1250	0,6-0,8	0,3-0,5	3,5-3,6	0,1-0,2	4,9-5,5	11,5-12,2	-	76,7-78,5
<u>Nº 2</u>									
3	900	-	-	-	-	11,71	1,79	6,63	79,88
4	1450	1,7-1,9	0,3-0,5	8,5-9,0	0,07-0,10	4,0-3,6	9,5-10,0	-	75-76
5	1250	1,2-1,5	0,8-0,9	5,4-6,5	0,15-0,30	2,1-3,5	12,7-13,6	-	75-77
<u>Nº 3</u>									
6	900	-	-	-	-	11,60	1,70	6,83	79,87
7	1250	0,9-1,1	0,60	4,4-4,8	0,20	3,3-3,5	12,5-13,5	-	76-79
8	400	-	2,08	-	0,04	1,0	17,79	-	79,05
9	140	-	2,08	-	0,04	1,05	17,78	-	79,0
10	200	-	0,15	-	0,04	0,08	18,32	-	81,41





NOTA: Los análisis son análisis secos sin agua y sulfuro elemental, con el fin de que sean comparables con análisis cromatográficos.

NOTA REIVINDICATORIA

En esta Patente de Invención se reivindica:

5 1 - Método para la preparación de sulfuro elemental, reduciendo dióxido de sulfuro, conteniendo gases, por medio de carbón finamente dividido a temperatura elevada, caracterizado porque el carbón finamente dividido es introducido en una cámara de reacción y suspendido en dióxido de sulfuro conteniendo gas introducido en la misma cámara de reacción, siendo mantenida la temperatura de la suspensión a alrededor de 1000 a 1800° C, siendo tratados a continuación el sulfuro reducido resultante y el sulfuro conteniendo gases por métodos anteriormente conocidos, para la recuperación de sulfuro elemental.

10 2 - Método, según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de carbón es ajustada de forma que el dióxido de sulfuro será reducido a sulfuro elemental.

15 3 - Método según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque los SO₂ conteniendo gases son alimentados a la cámara de reacción en estado no purificado.

20 4 - Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los SO₂ gas y el carbón finamente dividido, son alimentados a la parte alta de la cámara de reacción, tipo pozo y porque la dirección de flujo es cambiada en la parte baja para eliminar partículas de la corriente de gas.

16



5 5 - Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el dióxido de sulfuro conteniendo gases es pasado hacia arriba a través, por ejemplo, de la parrilla de una cámara de lecho fluidificado, a través de un lecho fluidificado consistente en carbón, el cual es mantenido a una alta temperatura, y las partículas de carbón arrastradas por los gases reducidos de la zona de alta temperatura, son eliminadas de la corriente de gas en una forma ya conocida y vueltas a poner en circulación hacia el lecho fluidificado o expelidas del sistema.

10 6 - Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el dióxido de sulfuro conteniendo gas es introducido en la cámara de reacción a una temperatura de aproximadamente entre 400 a 1300°C.

15 7 - Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el dióxido de sulfuro conteniendo gas consiste en gases emergiendo directamente de un horno de calcinar, de sintetizar o de fundir.

20 8 - Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el dióxido de sulfuro conteniendo gases contiene oxígeno, o bien el oxígeno es añadido separadamente.

 9 - Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente reductor comprende carbón del tipo que deja su ceniza, ya sea como fundida o en estado sólido. Y

25 10 - "METODO PARA PREPARAR SULFURO ELEMENTAL, REDUCIENDO DIOXIDO DE SULFURO, CONTENIENDO GASES, POR MEDIO DE CARBON FINAMENTE DIVIDIDO A TEMPERATURA ELEVADA", de --

16



conformidad en un todo en lo esencial y fines industriales a lo descrito en la precedente memoria descriptiva.

Esta memoria consta de QUINCE HOJAS, escritas o mecanografiadas por una sola cara a doble espacio.

Madrid, 16 FEB. 1968

Por autorización de la interesada.

JOSE LOPEZ
P. P.

A large, stylized handwritten signature is written over the typed name "JOSE LOPEZ" and the initials "P. P.". The signature is written in dark ink and appears to be a cursive or semi-cursive form. A horizontal line is drawn across the signature, extending to the left and right.