

359266

17



MEMORIA DESCRIPTIVA
correspondiente a la solicitud de una
PATENTE DE INVENCION

Solicitante: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE DES CAR-
BURANTS ET LUBRIFIANTS.

Residencia: 1 & 4 Avenue de Bois-Préau. 92-RUELL
MALMAISON, (Hauts-de-Seine) Francia.

Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE
AZUFRE ELEMENTAL".

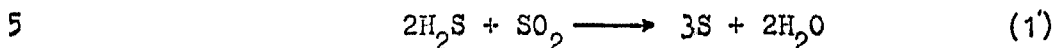
Prioridad: de la solicitud de patentes francesas.
P.V. Nº 125.361 del 20-10-67; y
P.V. Nº 127.487 del 8-11-67.

R/G.

POOR
QUALITY



1 Ya se ha propuesto realizar la conversión de sulfuro
de hidrógeno y anhídrido sulfuroso en azufre por reacción
de estos constituyentes en el seno de un disolvente, según
la reacción:

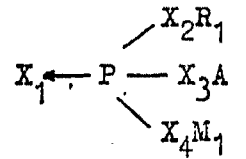


Se han empleado numerosos disolventes para esta re-
acción, por ejemplo compuestos del tipo de alcoholes, poli-
oles, ésteres fosfóricos, éteres óxidos y polieteróxidos y
principalmente polialquilenglicólicos. Estos disolventes se
10 han utilizado en estado puro o en combinación con aditivos
diversos. Desgraciadamente, estos diversos compuestos no
han dado resultados enteramente satisfactorios, ya sea por
que el azufre así obtenido se presentaba en una forma difí-
cilmente recuperable, ya sea porque el rendimiento de la
15 operación era demasiado bajo, especialmente cuando los dos
gases (H_2S y SO_2) estaban diluidos y/o cuando la temperatu-
ra de reacción era elevada, por ejemplo superior a 100°C .

El presente invento se refiere a la utilización de
productos particularmente eficaces para catalizar la reac-
ción (1) anterior, cualquiera que sea la dilución de los
20 gases reaccionantes y la temperatura a la que transcurre
dicha reacción. Además, estos catalizadores son activos
tanto en fase sólida (cuando están fijados sobre un sopor-
te sólido, por ejemplo) como cuando están disueltos en un
25 disolvente.



1 El invento consiste en realizar la conversión del
 sulfuro de hidrógeno y del anhídrido sulfuroso (o dióxido
 de azufre) en azufre elemental según la reacción (1) antes
 descrita, en presencia de un catalizador por lo menos de
 5 fórmula:



en la que:

- 10 A es un radical R₂ o M₂;
- M₁ y M₂, iguales entre sí o diferentes, representan
 cada uno de ellos un metal perteneciente al grupo
 Ia de la clasificación periódica o, juntos, un me
 tal del grupo IIa y más especialmente un metal al
 calino o alcalino-térreo como Li, Na, K, Ca, Mg,
 15 Sr o Ba;
- R₁ y R₂, iguales entre sí o diferentes, representan
 radicales monovalentes de hidrocarburos conteni
 endo, por ejemplo, de 1 a 30 átomos de carbono y
 preferiblemente de 3 a 20, en especial radicales
 20 alquilo, cicloalquilo o arilo o radicales de fór
 mula $-(\text{R}'-\text{O})_n-\text{R}''$ en la que R' es un resto hidrocar
 bonado bivalente que contiene de preferencia de 1
 a 20 átomos de carbono, en particular alquileno o
 25 arileno, R'' es hidrógeno o un resto monovalente de

1 un hidrocarburo conteniendo, por ejemplo, de 1 a 20 átomos de carbono (en particular alquilo, cicloalquilo o arilo) y n es un número entero de 1 a 15 o más;

5 X_1 , X_2 , X_3 y X_4 , iguales entre sí o diferentes, representan oxígeno o azufre y

P es fósforo.

10 Preferiblemente, R_1 y R_2 representan un radical alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, cicloalquilo de 3 a 20 átomos de carbono y arilo de 6 a 20 átomos de carbono y X_1 a X_4 son oxígeno.

Como ejemplos no limitativos de compuestos utilizables como catalizadores del invento, citaremos los que figuran en la tabla siguiente:

15	Compuesto n°	X_1	X_2	X_3	X_4	R_1	M_1	A
	1	0	0	0	0	n.C ₃ H ₇	Na	Na
	2	0	0	0	0	n.C ₃ H ₇	Na	n.C ₃ H ₇
	3	0	0	0	0	n.C ₄ H ₉	K	K
	4	0	0	0	0	n.C ₄ H ₉	K	n.C ₄ H ₉
20	5	0	0	0	0	n.C ₄ H ₉	Na	Na
	6	0	0	0	0	CH ₃	Na	n.C ₄ H ₉
	7	0	0	0	0	n.C ₄ H ₉	Li	Li
	8	0	0	0	0	n.C ₄ H ₉	Na	fenilo
	9	0	0	0	S	n.C ₅ H ₁₁	Na	n.C ₅ H ₁₁
25	10	0	0	0	0	n.C ₃ H ₇	Na	ciclohexilo



	Compues to nº	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	R ₁	M ₁	A
1	11	0	0	0	0	ciclohexilo	K	K
	12	0	0	0	0	ciclohexilo	Na	fenilo
	13	S	0	0	0	n.C ₄ H ₉	Ca ^½	Ca ^½
5	14	0	0	0	0	(1)	K	(1)
	15	0	0	0	0	-C ₂ H ₄ -O-C ₄ H ₉	K	K
	16	0	0	0	0	fenilo	K	Na
	17	0	S	S	0	iso-C ₄ H ₉	K	iso-C ₄ H ₉
	18	0	0	0	0	naftilo	Mg ^½	Mg ^½
10	19	0	0	0	0	o.tolilo	Na	-C ₃ H ₆ -OH
	20	0	0	0	0	-C ₆ H ₄ -O-C ₆ H ₅	K	K
	21	0	0	0	0	(2)	Na	Na

(1) -(C₂H₄-O)₅H

15 (2) -C₂H₄-O-ciclohexilo

Como se ha indicado anteriormente, los catalizadores del invento pueden estar disueltos en un disolvente o fijados sobre un soporte sólido.

20 En el primer caso, se podrán utilizar cantidades muy variables de catalizador, por ejemplo de 1 a 50 g de este compuesto por litro de disolvente, sin que estos valores sean limitativos. En general, serán ampliamente suficientes cantidades del orden de 0,5 a 2 % en peso de catalizador, con relación al disolvente.

25 La gama de disolventes utilizables en asociación con



1 los catalizadores del invento es muy amplia; citaremos prin-
 cipalmente el sulfolano, los alcoholes pesados que contie-
 nen, por ejemplo, de 12 a 20 átomos de carbono y de forma ge-
 neral, los líquidos inertes frente a los gases a tratar.

5 No obstante, se preferirán los dos tipos de disolven-
 tes siguientes:

a) los triésteres del ácido ortofosfórico, como, por
 ejemplo, el ortofosfato de tri-n-propilo, el ortofosfato de
 tri-isobutilo, el ortofosfato de trifenilo y el ortofosfato
 10 de tri-ciclohexilo.

b) los alquilenglicoles, polialquilenglicoles, éteres
 y/o ésteres de alquilenglicoles, éteres y/o ésteres de poli-
 alquilenglicoles, principalmente etilenglicol, trietilengli-
 col, dipropilenglicol, tetrabutylenglicol, éter monoetilico
 15 de decaetilenglicol, polietilenglicol de peso molecular del
 orden de 400, etc.

Quando la reacción (1) se lleva a cabo en presencia
 de un soporte sólido, este último será de un tipo cualquie-
 ra en la medida en que presente una superficie específica
 20 suficiente para asegurar un buen contacto entre los gases
 reaccionantes y el catalizador del invento sostenido en di-
 cho soporte. Como soporte, citaremos principalmente alúmi-
 na, sílice, caolín, kiesselguhr, carbón, sílice-alúmina u
 otras mezclas de soportes.

25 La incorporación del catalizador al soporte puede



1 realizarse de diferentes formas, por ejemplo por impregna-
ción o por masticado. El catalizador final contiene, por
ejemplo, de 1 a 10 % en peso de compuesto activo (si se
desea, uno puede desviarse de estos valores). El procedi-
5 miento de conversión de acuerdo con el invento (en fase lí-
quida o en presencia de una fase catalítica sólida) puede
ser puesto en práctica dentro de un amplio intervalo de tem-
peraturas, por ejemplo entre 20° y 160° C, con gases diluí-
dos o concentrados en H₂S y SO₂ (por ejemplo, para concen-
10 traciones volumétricas de cada uno de estos gases compren-
didas entre 0,1 y 40 %, sin que estos valores sean limita-
tivos). Generalmente se opera a la presión atmosférica aun-
que se pueden adoptar valores superiores o inferiores a es-
ta última. Las máximas ventajas se obtienen cuando se tra-
15 baja a temperaturas elevadas y/o a grandes diluciones para
las que, como ya se ha visto, los procedimientos anterio-
res han resultado poco satisfactorios.

El procedimiento del invento (principalmente en fa-
se líquida) está especialmente indicado para tratar los ga-
20 ses salidos de los hornos Claus, que contienen alrededor
del 1 % de H₂S y 0,5 % de SO₂ y cuya temperatura es del or-
den de 120° a 140° C. Permite utilizar disolventes muy pesa-
dos como los polietilenglicoles o los éteres de polietilen-
glicoles antes citados y de esta forma reducir al mínimo
25 las pérdidas de disolvente. El azufre obtenido es fácilmen-



1 te recuperable..

El procedimiento del invento resulta igualmente muy interesante:

5 - para purificar los gases naturales, de refinería o de síntesis, que contienen un bajo porcentaje de H_2S : en este caso se agrega anhídrido sulfuroso para que pueda producirse la reacción (1);

10 - para purificar un efluente gaseoso que contenga SO_2 , por ejemplo un humo: entonces se agrega H_2S para que pueda producirse la reacción (1).

Si el catalizador del invento está disuelto en un disolvente, el azufre que resulta de la reacción se presenta en forma de partículas sólidas (o en forma líquida si la reacción tiene lugar por encima del punto de fusión del azufre, es decir, alrededor de $115-120^{\circ}C$). En cualquier caso, el azufre puede ser separado fácilmente, por ejemplo por filtración o decantación.

15 Si el catalizador se deposita sobre un soporte sólido, el azufre formado durante la reacción va a depositarse igualmente sobre esta masa sólida. Entonces se interrumpirá periódicamente la reacción de conversión y se eliminará el azufre por cualquier procedimiento conocido, por ejemplo por lavado del sólido mediante un líquido apropiado. La etapa de regeneración del catalizador no es molesta ya que
20 se puede disponer de varios reactores en paralelo, funcio-



1 nando uno de ellos o varios en regeneración mientras que los otros realizan la conversión.

Los ejemplos siguientes, no limitativos, ilustran el invento.

5

EJEMPLO 1

En la parte inferior de una columna de 4 cm de diámetro, provista de platos perforados, se inyecta, con un caudal de 500 litros/hora, un gas a depurar cuya composición volumétrica es la siguiente:

10	SO ₂	0,5 %	CO ₂	16 %
	H ₂ S	1 %	N ₂	57,5 %
	H ₂ O	25 %		

En la columna se introducen 300 cm³ de fosfato de tributilo, O←P(OC₄H₉)₃, conteniendo como catalizador 5 g de dibutilfosfato sódico, O←P(OC₄H₉)₂ONa, mantenidos a la temperatura de 125°C. El azufre líquido es decantado. El gas que sale de la columna no contiene mas que 0,51 % de gases ácidos (H₂S + SO₂). El gas que sale corresponde a un rendimiento de depuración del 66%. El rendimiento de depuración está definido por la relación:

20

$$R \% = \frac{(\text{moles H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \text{ a la entrada} - \text{moles H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \text{ a la salida})}{\text{moles H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \text{ a la entrada}} \times 100.$$

EJEMPLO 2

Se repite la experiencia del Ejemplo 1, estando llena la columna con una solución constituida por 300 cm³ de

25

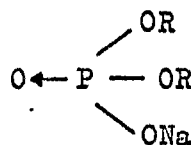


1 éter monoetílico de tetraetilenglicol y 5 g de dibutilfosfato sódico. Permaneciendo las restantes condiciones idénticas a las del ejemplo precedente, el rendimiento de depuración es del 73 %.

5 EJEMPLO 3.

Se repite la experiencia del Ejemplo 1 con 300 cm³ de una solución de éter monoetílico de tetraetilenglicol que contiene 10 g de un compuesto que responde a la fórmula:

10



en la que los grupos R son cadenas $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_5\text{H}$.

15 Permaneciendo invariables las restantes condiciones, se obtiene un rendimiento de depuración del 65 %.

EJEMPLO 4

20 Se repite la experiencia del Ejemplo 1 con 300 cm³ de éter monometílico de heptaetilenglicol conteniendo 5 g de dibutilfosfato potásico. El rendimiento de depuración es del 76 %.

EJEMPLO 5

25 Se repite la experiencia del Ejemplo 1 con 300 cm³ de polietilenglicol de peso molecular medio 400 conteniendo 2 g de una mezcla prácticamente equimolecular de dibutilfosfato potásico y monobutilfosfato potásico. A 125°C,



1 de la columna sólo contiene el 0,3 % de gases ácidos (H_2S
+ SO_2).

EJEMPLO 7

5 Se repiten las condiciones operatorias del Ejemplo
1 utilizando, sin embargo, como disolvente un polietilenglicol de peso molecular próximo a 400 y 5 g de di-isobutil-ditiofosfato potásico como catalizador. El rendimiento de depuración (permaneciendo invariables las restantes condiciones) es igual a 55 %.

10

EJEMPLO 8

Se repiten las condiciones operatorias del Ejemplo 1 cambiando el disolvente (300 cm^3 de éter monoetilico de octaetilenglicol) y el catalizador (4 g de butilfenilortofosfato sódico). El rendimiento obtenido es entonces del 62 %.

15

EJEMPLO 9

Se repiten las condiciones operatorias del Ejemplo 5 (polietilenglicol y mezcla de monobutil- y dibutil-ortofosfato potásico).

20

Por el contrario, la composición del gas a depurar es la siguiente:

SO_2	5 %
H_2S	10 %
N_2	85 %

25

Permaneciendo invariables las restantes condiciones,



1 el rendimiento de depuración es del 90 %. Sin catalizador,
el rendimiento de depuración desciende al 31 %.

EJEMPLO 10.

5 Se repite el Ejemplo 5 pero trabajando a 80°C en
lugar de a 125°C. En estas condiciones (permaneciendo in-
variables los restantes parámetros de la operación), se
obtiene un rendimiento del 81 %. Sin catalizador, la misma
experiencia conduce a un rendimiento del 19 %.

10 Los ejemplos demuestran que los catalizadores del
invento aumentan considerablemente el grado de depuración,
siendo su acción tanto más marcada cuanto más diluidos son
los gases a depurar en gases ácidos ($H_2S + SO_2$) y/o cuan-
to más elevada es la temperatura de reacción. Se sabe que
algunas veces es difícil y también costoso enfriar una co-
15 rriente gaseosa; principalmente esto ocurre en el caso de
los efluentes de los hornos Claus que, en general, se ob-
tienen a temperaturas superiores a 100-120°C.

20

25

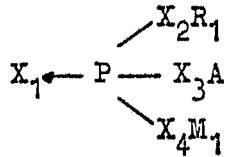


REIVINDICACIONES

1

1. Un procedimiento de fabricación de azufre elemental por reacción de sulfuro de hidrógeno con dióxido de azufre contenidos en una corriente gaseosa por lo menos, caracterizado porque se trabaja en presencia de un catalizador, como mínimo, de fórmula:

5



10

en la que:

A es un radical R_2 o M_2 ;

M_1 y M_2 representan por separado un metal del grupo Ia y unidos un metal del grupo IIa;

15

R_1 y R_2 representan radicales monovalentes de hidrocarburos o radicales de fórmula $-(R'-O)_n-R''$, donde R' es un resto hidrocarbonado bivalente y R'' es hidrógeno o un resto monovalente de hidrocarburo y n es un número entero;

20

X_1 , X_2 , X_3 y X_4 representan cada uno de ellos oxígeno o azufre;

P es fósforo.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que:

25

X_1 a X_4 representan oxígeno;

M_1 y M_2 están seleccionados entre litio, sodio, pota



1

sio, calcio, estroncio y bario;

5

R_1 y R_2 están seleccionados entre los radicales alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, radicales cicloalquilo de 3 a 20 átomos de carbono y radicales arilo de 6 a 20 átomos de carbono.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1 o 2, en el que el catalizador está disuelto en un disolvente.

10

4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, en el que el disolvente está seleccionado entre los triésteres del ácido ortofosfórico.

15

5. Un procedimiento según la Reivindicación 3, en el que el disolvente está seleccionado entre alquilenglicoles, polialquilenglicoles, éteres de alquilenglicoles, éteres de polialquilenglicoles, ésteres de alquilenglicoles, ésteres de polialquilenglicoles, ésteres-ésteres de alquilenglicoles y de polialquilenglicoles.

20

6. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que se opera a una temperatura comprendida entre 20° y 160°C.

7. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que el sulfuro de hidrógeno y el dióxido de azufre están contenidos en una mezcla gaseosa procedente de un horno Claus.

25

8. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que el sulfuro de hidrógeno

17



1

y el dióxido de azufre representan cada uno del 0,1 al 40 % en volumen de la corriente gaseosa a tratar.

5

9. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE AZUFRE ELEMENTAL".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de dieciseis páginas mecanografiadas.

10

Madrid, 17 octubre 1.968

BERNARDO UNGRIA

p.p.

15

20

25