

5600-315 SP  
EX-USA



-6 FEB

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-01</u>
SUBCLASE <u>B</u>

376598

=====

P A T E N T E    D E    I N V E N C I O N

=====

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía, a  
favor de:

ALLIED CHEMICAL CORPORATION

entidad norteamericana, domiciliada en  
40 Rector Street, New York, N.Y., U.S.A.,  
relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA REDUCCION DE DIOXI  
DO DE AZUFRE"

=====

Inventores: Billy Wayne Bridwell, Raymond  
Henry Edgecomb, Emery John Carl  
son y William Edward Watson.

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A.,  
nº 809.996 de fecha 24 Marzo 1969



376598

MEMORIA DESCRIPTIVA

- La invención se refiere a un método para la reducción del dióxido de azufre por un proceso que consta de la conversión del dióxido de azufre en azufre elemental y/o otros compuestos de azufre gaseosos en presencia de un catalizador de aluminato cálcico y por lo menos un compuesto escogido entre hidrógeno y monóxido de carbono o un hidrocarburo gaseoso a una temperatura dentro del intervalo de 1500°F a 2600°F [ a los efectos oportunos, se recuerda que °C= (°F - 32) x 0,5557].
- 5.
10. El dióxido de azufre se encuentra en una gran cantidad de gases industriales que provienen de plantas implicadas en el tostado, fundido y aglutinado de minerales en forma de sulfuros, por ejemplo piritas, o gases de plantas productoras de energía que quemén carbón con un alto contenido de azufre u otros minerales sulfurosos u otras operaciones industriales que impliquen la combustión de combustibles que contengan azufre, tal como fuel oil, en las refinerías. Como puede apreciarse fácilmente, la emisión de dióxido de azufre en estos gases no sólo representa un peligro para la salud por contaminación de la atmósfera circundante, sino que da por resultado una pérdida de cantidades de azufre valioso. Aunque se ha propuesto previamente la producción de azufre elemental a partir de gases que contengan dióxido de azufre, no ha habido hasta
- 15.
- 20.

376598-6 FEB.



ahora un proceso comercialmente factible para la reducci3n de di3xido de azufre a azufre elemental. - - - - -

En la reducci3n de di3xido de azufre a azufre elemental se han utilizado previamente hidr3geno, mon3xido de carbono e hidrocarburos gaseosos. Generalmente, cuando se han empleado hidrocarburos gaseosos, las temperaturas necesarias para una reducci3n eficiente del di3xido de azufre a azufre han sido superiores a 1500°F y tan altas como 2600°F. Sin embargo, cuando se emplean para la reducci3n del di3xido de azufre temperaturas dentro de este intervalo, se ha encontrado que los materiales utilizados previamente como catalizador, por ejemplo, bauxita, al3mina, s3lica, sulfuro c3lcico y similares, son ineficaces o se deterioran r3pidamente a una velocidad antiecon3mica. Por lo tanto, la gama completa de temperaturas operables que pueden utilizarse en una operaci3n comercial, en particular temperaturas superiores a 1850°F, no ha sido previamente utilizable. Una soluci3n de este problema ser3a utilizar mon3xido de carbono e hidr3geno, agentes reductores que permiten la conversi3n del di3xido de azufre en azufre elemental a temperaturas por debajo de unos 1500°F a una velocidad eficiente. Sin embargo, algunas plantas que emiten gases con di3xido de azufre no tienen generalmente grandes cantidades de estos agentes reductores f3cilmente disponibles. Por otra parte, los hidrocarburos gaseosos son en general f3cilmente asequibles a un coste relativamente bajo, proporcionando as3 un proceso econ3micamente factible para la reducci3n del di3xido de azufre. - - - - -

376598 -6 FEB



- Se ha encontrado ahora que puede practicarse una operación económicamente factible y comercial para la reducción del dióxido de azufre poniéndolo en contacto con al menos un agente reductor escogido entre el monóxido de carbono e hidrógeno y un hidrocarburo gaseoso en presencia de un catalizador de aluminato cálcico a temperaturas que oscilan de 1500°F a 2600°F. Si bien se ha indicado previamente (patente norteamericana 2.050.708) que el aluminato cálcico puede utilizarse en la producción de azufre por la reducción del dióxido de azufre empleando monóxido de carbono como agente reductor, una desventaja indicada en el uso de este material es que si se usan temperaturas superiores a 650°C (1202°F) la composición del aluminato cálcico cambia y el efecto catalítico se debilita. Por lo tanto, era totalmente inesperado encontrar en la reducción de dióxido de azufre a azufre utilizando uno de los agentes reductores antes mencionados, particularmente un hidrocarburo gaseoso, a temperaturas dentro del intervalo de 1500°F a 2600°F, aluminato cálcico que muestre no sólo una actividad aceptable, sino una actividad catalítica mejor que la de los catalizadores previamente sugeridos para este uso, es decir bauxita, alúmina, cuarzo, sílica, sulfuro cálcico y similares.

- El dióxido de azufre que se reduce en el procedimiento presente puede ser esencialmente puro o puede constituir un pequeño porcentaje como en un gas de deshecho industrial, en el que el contenido en dióxido de azufre puede oscilar de menos de alrededor de 1% hasta alrededor de 16 o más por cien,

376598



siendo los otros componentes esencialmente oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono y vapor de agua. - - - - -

- Como agentes reductores pueden emplearse por lo menos un compuesto escogido entre monóxido de carbono e hidrógeno o cualquiera de los hidrocarburos gaseosos. Los hidrocarburos gaseosos preferidos para el uso en el presente proceso son los hidrocarburos normalmente gaseosos que contienen alrededor de 1 a 4 átomos de carbono e incluyen gas natural, que es una mezcla que consta de metano, etano, propano, los butanos, los pentanos, nitrógeno y dióxido de carbono; metano, etano, propano y los butanos. La selección del hidrocarburo está basada en el coste más que en consideraciones técnicas. El monóxido de carbono y el hidrógeno pueden emplearse individualmente o combinados como gases residuales de otras reacciones químicas; por ejemplo, gas de gasógeno, gas de agua y gas de síntesis, cada uno de los cuales contiene hidrógeno y monóxido de carbono en proporciones variables. Pueden utilizarse efectivamente otros gases en los que el monóxido de carbono y/o el hidrógeno sean los componentes predominantes en tanto ellos sean capaces de reducir el dióxido de azufre a una velocidad eficiente. - - - - -
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.

- Como se mencionó anteriormente la temperatura necesaria para efectuar una reacción eficiente en particular si se utiliza como agente reductor del dióxido de azufre hidrocarburo normalmente gaseoso debería ser superior a unos 1500°F. En el presente proceso se han encontrado apropiadas temperaturas man
- 25.

376598



tenidas dentro del intervalo de unos 1500°F y 2600°F, preferentemente de 1700 a 2400°F. - - - - -

- El catalizador que se ha encontrado que es sorprendentemente efectivo en la conversión de dióxido de azufre a azufre elemental y/o otros compuestos de azufre gaseosos, tal como el sulfuro de hidrógeno, sulfuro de carbonilo y disulfuro de carbono, a temperaturas de 1500 a 2600°F en presencia de uno de los agentes reductores antes mencionados es aluminato cálcico que puede ser un mineral que se presente en forma natural, pero preferentemente es un compuesto sintético tal como aluminato cálcico comercial preparado calcinando juntos un óxido de aluminio, tal como alúmina Bayer y cal (óxido de calcio) a altas temperaturas. El aluminato cálcico que puede emplearse como catalizador en la presente invención puede tener una proporción molar alúmina a óxido de calcio en el intervalo de unos 0,5:1 a 6:1, con una proporción molar de alúmina a óxido de calcio especialmente preferida que esté en el intervalo de unos 1:1 a 3:1. Los aluminatos cálcicos que pueden formarse incluyen:  $Ca_3Al_2O_6$  ( $3CaO \cdot Al_2O_3$ );  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$  ( $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ );  $CaAl_2O_4$  ( $CaO \cdot Al_2O_3$ );  $CaAl_4O_7$  ( $CaO \cdot 2Al_2O_3$ ); y  $CaAl_{12}O_{19}$  ( $CaO \cdot 6Al_2O_3$ ). La alúmina ( $Al_2O_3$ ) se halla también en el producto comercial. La presencia de una cualquiera o más de estas formas de aluminato cálcico puede hallarse en el catalizador de la presente invención. La presencia de impurezas en el aluminato cálcico, por ejemplo óxidos de hierro,  $MgO$ ,  $TiO_2$  y  $Na_2O$  debería reducirse a un mínimo y mantenerse preferentemente a un nivel inferior a un 5% del peso del cataliza-

376598



5. dor. A las temperaturas empleadas en el presente proceso se ha encontrado que la presencia de estos óxidos, además de la alúmina y la cal, tiene un efecto adverso sobre la eficacia del catalizador de aluminato cálcico en la reducción del dióxido de azufre. Se cree que a las altas temperaturas utilizadas en este proceso, es decir superiores a 1850°F, estas impurezas promueven la fusión y cierran los poros del catalizador, causando por lo tanto una disminución en la actividad catalítica. Pueden tolerarse sin efectos adversos pequeñas cantidades de SiO<sub>2</sub> que forman silicatos aluminocálcicos. -

15. Preferentemente el aluminato cálcico se combina con un material de relleno refractario apropiado. Entre los materiales apropiados se incluyen la alúmina preparada a partir de hidratos de aluminio tales como bauxita y diasporo, arcilla refractaria, arcilla dura, materiales refractarios de alúmina, minerales de aluminio y similares. Preferentemente, el material refractario está basado en alúmina. La cantidad de material refractario que puede emplearse puede llegar hasta un 95% en peso. Preferentemente, sin embargo, el material refractario debe ser alrededor del 50 al 80% para obtener una conversión rápida y eficiente del dióxido de azufre en azufre y/o otros compuestos gaseosos así como para mantener unas buenas propiedades físicas. Puesto que el aluminato cálcico por adición de agua se hidrata y fragua, el catalizador de aluminato cálcico puede moldearse o configurarse en cualquier forma adecuada para uso como catalizador en un reactor. Por ejemplo, el material refractario, en la proporción deseada, puede mezclar

376598



5. se con el aluminato cálcico. Después de la adición de agua, la mezcla puede dejarse fraguar y romperse después en pedazos de tamaño apropiado o la mezcla, cuando fragua, se puede moldear o granularse en cualquier forma deseada, tal como cilindros o esferas. - - - - -

10. La reducción del dióxido de azufre empleando un hidrocarburo gaseoso como agente reductor se lleva a cabo preferentemente con un exceso de hidrocarburo para promover la reducción del dióxido de azufre a azufre elemental y/o gases que contengan azufre siendo la mayor proporción de los productos azufre y/o sulfuro de hidrógeno. Por ejemplo, en la patente norteamericana 3.199.955 se describe un proceso en tres pasos para la conversión de dióxido de azufre en azufre elemental. En el primer paso se hace reaccionar el

15. dióxido de azufre con un hidrocarburo gaseoso a temperaturas mantenidas por debajo de 1000°C en un reactor en el que aproximadamente el 40 al 60% del dióxido de azufre cargado se convierte en azufre elemental. La parte restante del producto de la reacción contiene uno o más de los productos siguientes:

20. sulfuro de hidrógeno, sulfuro de carbonilo, disulfuro de carbono y dióxido de azufre. En el segundo estadio de este proceso se hacen reaccionar el sulfuro de carbonilo y el disulfuro de carbono en presencia de un material catalítico con algo de dióxido de azufre a temperaturas de unos 390°C para convertir el sulfuro de carbonilo y el disulfuro de carbono en dióxido de carbono y azufre. El tercer paso de este proceso es la bien conocida reacción de

25.

376598



Claus en la que se hacen reaccionar el sulfuro de hidrógeno y el dióxido de azufre a temperaturas del orden de unos 250°C para producir azufre elemental adicional y vapor de agua. Este proceso en tres pasos puede adoptarse utilizando el presente proceso en el que el aluminato cálcico será el catalizador del primer paso y pueden emplearse temperaturas tan altas como 2600°F en la reducción del dióxido de azufre con los agentes reductores antes mencionados, particularmente un hidrocarburo gaseoso, para incrementar la velocidad de reacción.

5. -----

10. -----

El equipo que puede emplearse en la reducción del dióxido de azufre puede ser el empleado convencionalmente, tal como el descrito en la patente norteamericana 3.199.955. El catalizador de aluminato cálcico puede estar en forma de un lecho estático tal como gránulos, barras o similares, o puede estar en forma de un lecho fluido, mantenido en suspensión por las velocidades de flujo de los reactivos cuando pasan a través de la zona de reacción. Preferentemente, sin embargo, los reactivos se hacen pasar en forma de cocorriente a través de un lecho estático de catalizador de aluminato cálcico. En vez de una zona de reacción única puede ser deseable emplear una o más zonas de reacción adicionales para manejar un volumen de dióxido de azufre mayor.

15. -----

20. -----

Para entender mejor el funcionamiento del proceso que se acaba de describir, se dan los ejemplos siguientes.

25. -----

376598

- 6 FEB



EJEMPLO I

- Se preparó un catalizador de aluminato cálcico mezclando aluminato cálcico con diásporo en la proporción de 1 parte a 3 partes y mezclándolo subsiguientemente con una cantidad de agua apropiada para asegurar un buen fraguado. El catalizador se moldeó en barras, se dejó fraguar, se secó a 220°F y se calentó a 1800°F durante unas 2 a 3 horas. Se introdujo en un reactor tubular de dos pulgadas de diámetro (a los efectos oportunos se recuerda que 1" = 25,4 mm) el catalizador de aluminato cálcico y una mezcla de 861 cc/min de SO<sub>2</sub>, 458 cc/min de CH<sub>4</sub>, 5660 cc/min de N<sub>2</sub> y 973 cc/min de vapor de agua se hizo pasar sobre el catalizador a 2000°F. El análisis del gas de salida sobre una base seca libre de azufre era 6,14% CO<sub>2</sub>, 0,6% CO, 0,19% COS, 3,29% H<sub>2</sub>S, 1,74% SO<sub>2</sub> y 1,1% H<sub>2</sub>; no se detectaron en la corriente del gas de salida ni metano ni CS<sub>2</sub>. Por balance de materiales, la conversión de SO<sub>2</sub> a azufre fue del 60%, a H<sub>2</sub>S era del 25%, a COS era 1,5%; un 13,5% de la carga de SO<sub>2</sub> no se convirtió. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

EJEMPLO II

- Se preparó un catalizador de diásporo y aluminato cálcico de una manera similar al que se preparó en el Ejemplo I, excepto que se le dió la forma de bolas. Se introdujo el catalizador de aluminato cálcico en un reactor tubular de dos pulgadas de diámetro y se hizo pasar a través del lecho de catalizador a una temperatura de 2000°F una mezcla de 865 cc/min
- 20.
- 25.



376598<sup>b</sup>

de SO<sub>2</sub>, 130 cc/min de butano, 5970 cc/min de N<sub>2</sub> y 1050 cc/min de vapor de agua. Los gases de salida se enfriaron y dieron el siguiente análisis sobre una base seca libre de azufre: 4,87% de CO<sub>2</sub>, 1,2% CO, 0,30% COS, 0,76% H<sub>2</sub>S, 0,68% SO<sub>2</sub> y 0,65% H<sub>2</sub>; no se detectaron ni CS<sub>2</sub> ni otros hidrocarburos. Por balance de materiales la conversión de SO<sub>2</sub> a azufre fue 81,5%, a H<sub>2</sub>S fue 8,0%, a COS fue 3,25%; un 7,25% de la carga de SO<sub>2</sub> no se convirtió. - - - - -

EJEMPLO III

10. Se efectuó una operación similar a las efectuadas en los Ejemplos I y II excepto que el agente reductor empleado fue monóxido de carbono y la temperatura fue de 1600°F. La composición del gas que entraba en el reactor que contenía el catalizador de aluminato cálcico constaba de una mezcla de 20% de monóxido de carbono, 10% de dióxido de azufre y 70% de nitrógeno . El caudal de la mezcla gaseosa a través del lecho de catalizador fue de 9515 cc/min. Los gases de salida se enfriaron y dieron el siguiente análisis sobre una base seca libre de azufre: 18,5% de CO<sub>2</sub>, 0,6% CO, 0,4% de COS y 1,2% de SO<sub>2</sub>; no se detectó CS<sub>2</sub>. Por balance de materiales la conversión de SO<sub>2</sub> a azufre fue 84% y a COS fue 4%; un 12% de la carga de SO<sub>2</sub> no se convirtió. - - - - -

EJEMPLO IV

25. Se efectuó otra operación similar a las operaciones precedentes excepto que el agente reductor empleado fue hi-

376598 FEB



drógeno y la temperatura fue de 1500°F. La composición del gas que entraba en el reactor constaba de una mezcla de 20% de hidrógeno, 10% de dióxido de azufre y 70% de nitrógeno. El caudal de la mezcla a través del lecho de catalizador fue de 10250 cc/min. Los gases de salida se enfriaron y dieron el siguiente análisis sobre una base seca, libre de azufre: 0,9% H<sub>2</sub>S, 1,8% SO<sub>2</sub> y 0,8% H<sub>2</sub>. Por balance de materiales la conversión de SO<sub>2</sub> a azufre fue 73%, a H<sub>2</sub>S fue 9%; un 18% de la carga de SO<sub>2</sub> no se convirtió. - - - - -

5.

EJEMPLO V

Para comparar la acción catalítica del catalizador de aluminato cálcico de la presente invención con otros materiales se desarrolló una variable denominada "máximo de azufre recuperable" (denominada de ahora en adelante como "MAR"). El MAR es la relación de los moles de azufre que pueden recuperarse teóricamente a los moles de dióxido de azufre cargados multiplicado por 100. Matemáticamente, - - - -

15.

$$\% \text{ MAR} = \frac{[S + 3/2 (H_2S + COS + 2CS_2)] \text{ (moles de salida)}}{SO_2 \text{ (moles de entrada)}} \times 100$$

20.

Si el MAR es igual a 100%, entonces la relación de los átomos de azufre total en los compuestos portadores de azufre distintos del dióxido de azufre, a los moles del dióxido de azufre en el gas de salida es 2:1. La actividad del catalizador puede expresarse como la relación del dióxido de azufre a agente reductor requerida para alcanzar un MAR del 100%. En las operaciones siguientes se utilizó metano como

25.

376598

6



agente reductor. Así, cuanto más se aproxime a 2:1 la relación de dióxido de azufre a metano, tanto más aceptable será el catalizador. Estos datos pueden encontrarse en la Tabla I siguiente. - - - - -

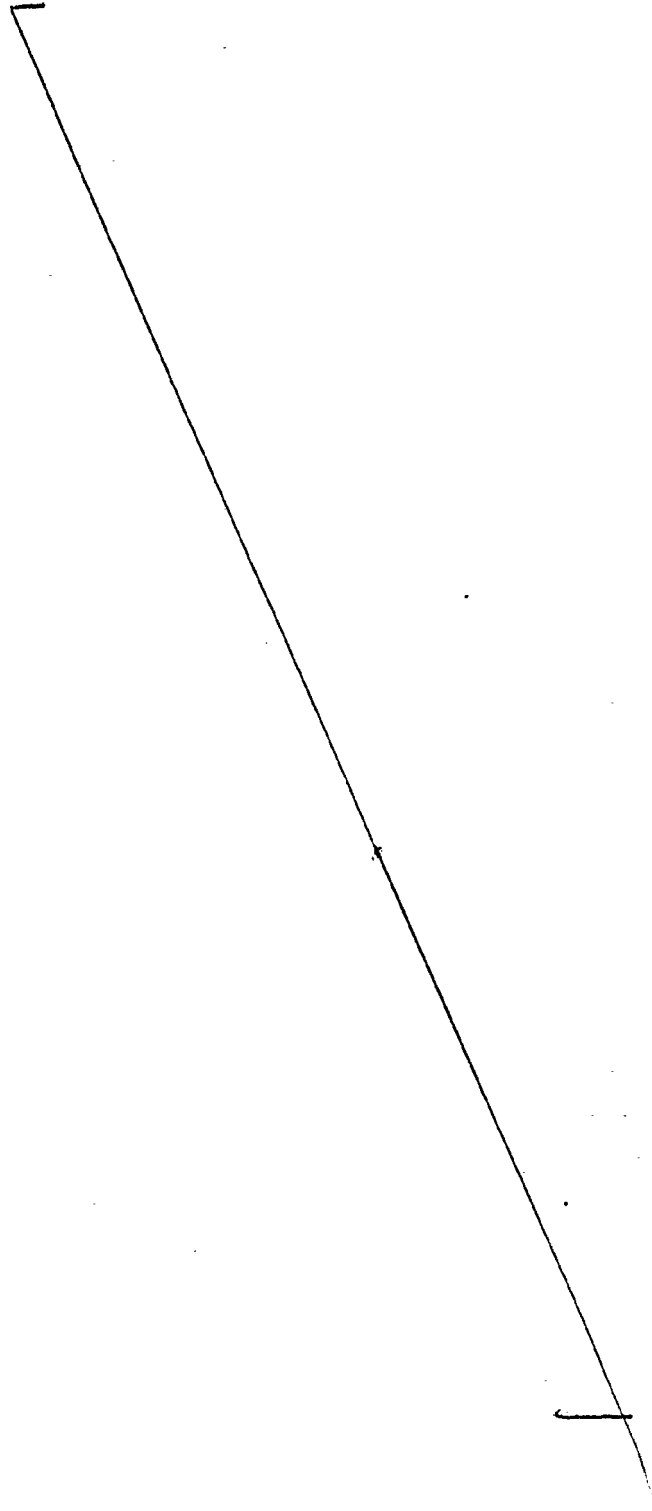


TABLA I

SO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> a MAR 100% a 2000°F

CA-25 (Alcoa) (1)	1,90
Cemento Lumnita (Universal Atlas, Division de U.S. Steel Co.) (2)	1,87
Diásporo-CA-25 (3)	1,89
Diásporo - Lumnita (3)	1,87
Arcilla Dura Calcinada - CA-25 (3)	1,87
Silica (Johns-Manville - Type 5)	1,86
Harshaw Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,83
Diásporo	1,83
Bauxita	1,82
SAHT 99, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Carborundum Co.)	1,82
Alcoa F110, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,81
Bauxita - Lumnita	1,80
CaS	1,77
Cuarzo	< 1,50

- (1) Aluminato cálcico de alta pureza  
 (2) Aluminato cálcico de baja pureza  
 (3) La proporción de refractario a aluminato cálcico es de 3:1

376598



376598



EJEMPLO VI

- Se efectuó otra serie de operaciones en las que el porcentaje máximo de azufre recuperable (MAR) se determinó en el punto donde la relación de dióxido de azufre a metano se mantiene en la relación estequiométrica de 2:1. Las temperaturas de reacción se mantuvieron a 1850° y 2000°F. También se probaron materiales catalíticos que habían sido precalcinados a temperaturas entre 2400 y 2900°F. Se calcularon también los datos del porcentaje de contracción del material catalítico probado a temperaturas de 2000°, 2200° y 2400°F. Se sabe que un material que se contrae también pierde su superficie catalítica a causa de la aglutinación local, el cierre de los poros y la pérdida simultánea de los puntos activos. Estos datos aparecen en la Tabla II. - -
- 5.
- 10.

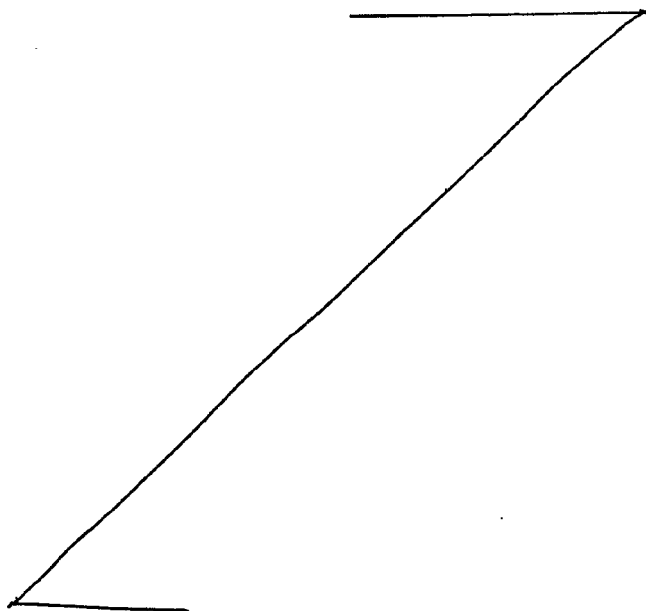


TABLA II

% MAR a

SO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 2 (Proporción Estequiometrica.)

Catalizadores Temperatura de la Prueba de Actividad:	Tal como es		Después de calcinarse a 2400°F		% Contracción	
	1850°F	2000°F	1850°F	2000°F	2000°F	2400°F
Alcoa CA-25	97	96	94	90	Ninguna	5
Diásporo (Calcinado a 2400°F) - Alcoa CA-25	95	94	94	94	Ninguna	10
Arcilla Dura Calcinada (1) CA-25	96	94	89	91	Ninguna	2
Porocel (Bauxita activa- da) (2)	Est. 95+	95	81	94	4	45
Arcilla Dura	82	93	0 (1)	47 (1)	28	-
Bauxita	-	90	-	-	8	16
Diásporo	-	91	12 (3)	85 (3)	4	10
Silica (Johns Manville- Type 5)	-	94	-	20 (4)	1	-
CaS	-	90	-	Químicamente Inestable	-	-

- (1) Calcinada a 2670°F
- (2) Engelhard Minerals & Chemicals Corp.
- (3) Calcinada a 2900°F
- (4) Ladrillo de sílica

370508



376598



EJEMPLO VII

Se efectuó en este ejemplo una serie de operaciones a temperaturas de 1850°F y 2000°F, respectivamente. Se determinó la actividad del catalizador expresada como la relación de dióxido de azufre a metano requerida para alcanzar un MAR del 100%. El sistema catalizador empleado se preconditionó a varias temperaturas para determinar que efecto tenía dicho acondicionamiento sobre la actividad del catalizador. Estos datos aparecen en la Tabla III siguiente. - - - - -

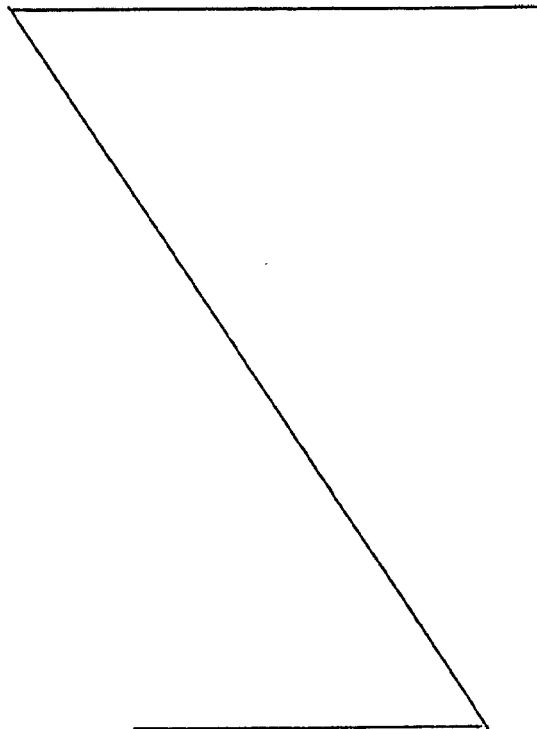


TABLA III

<u>Catalizador</u>	<u>Temperatura de Preacondicionamiento</u>	<u>SO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> a MAR 100% 1850°F</u>	<u>2000°F.</u>	<u>% Contracción En el lecho</u>	<u>2400°F.</u>
Diásporo	1000°F	-	1,83	Ninguna	8
Diásporo	2400°F	1,81	1,85	Ninguna	-
Diásporo Calcinado	2900°F	<1,50	<1,50	Ninguna	-
Arcilla Dura Natural, como es	-	1,62	1,85	-	-
Arcilla Dura Calcinada	2400°F	<1,50	<1,50	-	-
CA-25	1800°F	1,93	1,90	Ninguna	11
CA-25	2400°F	1,88	1,81	Ninguna	-
CA-25 - Diásporo (1)	1800°F	1,91	1,89	Ninguna	18
CA-25 - Diásporo	2400°F	1,89	1,87	Ninguna	-
CA-25 - Arcilla Dura Cal cinada (2)	1800°F	1,92	1,87	-	-
CA-25 - Arcilla Dura Cal cinada	2400°F	1,71	1,80	-	-

(1) 1 parte CA-25, y 3 partes de Diásporo

(2) 1 parte CA-25, y 3 partes de Arcilla Dura Calcinada

376598

6 FEB



376598



- 6 FEB. 1970

5. Puede deducirse de estos datos que si bien es alta la actividad inicial del aluminato cálcico solo, es decir, CA-25, se obtiene un catalizador más estable a la temperatura mezclando el aluminato cálcico con diásporo. Se encontró que estos catalizadores eran superiores a la alúmina activada después de una calcinación a 2400°F. - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

10. R E I V I N D I C A C I O N E S

15. 1.- Procedimiento para la reducción de dióxido de azufre, caracterizado porque comprende hacer entrar en contacto el mencionado dióxido de azufre con un catalizador de aluminato cálcico a una temperatura del orden de 1500°F a 2600°F (aprox., 815 - 1425°C), en presencia de un agente reductor escogido del grupo compuesto por lo menos por un miembro del grupo formado por el hidrógeno y el monóxido de carbono y un hidrocarburo gaseoso. - - - - -

20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el aluminato cálcico se combina con un material refractario. - - - - -

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el aluminato cálcico se combina con un material refractario a base de alúmina. - - - - -

376508



4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-  
rizado porque el aluminato cálcico se combina con diásporo. -

5. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-  
rizado porque el aluminato cálcico se combina con arcilla du-  
ra. - - - - -

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-  
rizado porque el aluminato cálcico se combina con un hidrato  
de aluminio. - - - - -

10. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-  
rizado porque el aluminato cálcico se combina con bauxita. -

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-  
rizado porque el aluminato cálcico tiene una relación molar  
de alúmina a óxido cálcico dentro del orden de aproximadamen-  
te 0,5:1 a aproximadamente 6:1. - - - - -

15. 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-  
rizado porque la temperatura está dentro del orden de unos  
1700°F a 2400°F (aprox., 925-1315°C). - - - - -

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-  
rizado porque el agente reductor es hidrógeno. - - - - -

20. 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-  
rizado porque el agente reductor es monóxido de carbono. - -

12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-  
rizado porque el agente reductor es un hidrocarburo gaseoso. -

376598 -8



- 13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte  
rizado porque el hidrocarburo gaseoso es un miembro escogido  
entre el grupo que consta de gas natural e hidrocarburos de  
bajo peso molecular de 1 a 4 átomos de carbono. - - - - -
- 5. 14.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte  
rizado porque el hidrocarburo gaseoso es gas natural. - - - -
- 15.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte  
rizado porque el hidrocarburo gaseoso es metano. - - - - -
- 10. 16.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte  
rizado porque la mayor proporción de los productos de reduc  
ción de dióxido de azufre consta de por lo menos un miembro  
escogido del grupo que consta de azufre y sulfuro de hidróge  
no. - - - - -
- 15. 17.- "PROCEDIMIENTO PARA LA REDUCCION DE DIOXIDO DE  
AZUFRE". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la pre  
sente memoria que consta de veintiuna hojas, foliadas y mecanó  
grafiadas por una sola de sus caras. - - - - -

BARCELONA, -6 FEB. 1970  
P. A. M. CURELL SUÑOL