

U.S. Serial 883.531  
P.D. File 5600-369SP  
EX-USA-II



**383611**

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

Nº 383.611

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. 10006,  
U.S.A., relativa a:

"PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA REDUCCION  
DE BIOXIDO DE AZUFRE CON UN AGENTE REDUC-  
TOR"

=====

Inventores: William Edward Watson y Donald  
Albert Aubrecht

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A.,  
nº 883.531 de fecha 9 Diciembre  
1969.

83610



~~383411~~

MEMORIA DESCRIPTIVA

El bióxido de azufre se halla en gran número de gases industriales que emanan de instalaciones en las que tiene lugar la tostación, fusión y sinterización de minerales sulfúricos, por ejemplo calcopirita ( $CuFeS_2$ ), piritas de hierro ( $FeS_2$ ) o pirrotita ( $FeS$ ) o en gases procedentes de plantas motrices que queman carbón con alto contenido de azufre u otros minerales sulfurosos u otras operaciones industriales en las que se realiza la combustión de combustibles que llevan azufre, tales como fuel-oil en las refinerías. Como puede observarse fácilmente, la emisión de bióxido de azufre en estos gases no sólo plantea un problema de sanidad, por contaminación de la atmósfera ambiente, sino que da por resultado una pérdida de cantidades valiosas de azufre. Si bien se ha propuesto previamente producir azufre elemental a partir de gases que contienen bióxido de azufre, no ha existido ningún proceso comercialmente realizable para la reducción de bióxido de azufre a azufre elemental. - - - - -

La reducción de bióxido de azufre ha sido investigada extensamente y hay una gran cantidad de referencias publicadas sobre esta materia. Por ejemplo en las patentes norteamericanas nos. 2.270.427, 2.388.259 y 2.431.236 se describe la reducción de bióxido de azufre con un gas natural, tal como me-

383611



- tano, en la que se recuperan las cantidades de azufre en una reacción substancialmente en tres etapas. En la primera etapa la reducción de bióxido de azufre contenido en los gases que salen de las operaciones de fusión del cobre se hace
5. reaccionar con metano a temperaturas de aproximadamente 2280° a 2360°F (aprox. 1248° a 1292°C) con un material refractario que trabaja como catalizador de superficie. Los principales subproductos que contienen azufre son el sulfuro de carbonilo y el sulfuro de hidrógeno. El sulfuro de carbonilo se hace en
10. tonces reaccionar con bióxido de azufre adicional a temperaturas de aproximadamente 800° a 840°F (aprox. 426 a 448°C) sobre un catalizador de bauxita para producir azufre y el sulfuro de hidrógeno se hace reaccionar con nuevas cantidades de bióxido de azufre a una temperatura de aproximadamente 410° a
15. 450°F (aprox. 210 a 232°C) en presencia de bauxita para producir azufre por medio de la bien conocida reacción de Claus. -

- Asimismo en la patente norteamericana nº 3.199.955 se revela un sistema similar que emplea tres convertidores catalíticos para convertir el bióxido de azufre en azufre elemental,
20. excepto que en el primero la reducción de bióxido de azufre con metano se obtiene con temperaturas de 1470° a 1830°F (aprox. 798° a 998°C) en presencia de un catalizador que incluye alúmina activada, bauxita, sulfuro cálcico y cuarzo. Se señala que, con este procedimiento, aparece entre aproximada-
25. mente el 40 y el 60% del bióxido de azufre de entrada en los gases de producción procedentes de la primera etapa como azufre gaseoso elemental, hallándose el resto como sulfuro de hidrógeno, sulfuro de carbonilo, bisulfuro de carbono y bióxido

383611

383611



- de azufre. La segunda y la tercera etapas de este procedimiento son substancialmente iguales que las indicadas en las patentes anteriores. El sulfuro de carbonilo y el bisulfuro de carbono se hacen reaccionar con bióxido de azufre para producir azufre a una temperatura de aproximadamente 735°F (aprox. 390°C) en presencia de un catalizador adecuado tal como alúmina; y en la etapa final el sulfuro de hidrógeno se hace reaccionar con bióxido de azufre a una temperatura de aproximadamente 390° a 530°F (aprox. 199° a 276°C) en presencia de un catalizador, tal como alúmina activada, para producir azufre adicional. Se toman medidas esmeradas para asegurarse de que la temperatura permanece por debajo de los 1000°C mediante el empleo de más de un reactor único, ya que un solo reactor no permitirá mantener la temperatura por debajo de los 1000°C.
5. Los inventores proveen un segundo reactor en el que los gases del primero pasan al segundo y se mantienen temperaturas inferiores a los 1000°C. Un problema importante que se da con los procedimientos descritos en esta patente es el alto costo de equipo necesario para realizar la etapa de reacción primaria de convertir a los productos mencionados, así como la etapa intermedia de reacción de convertir el sulfuro de carbonilo y/o el bisulfuro de carbono en azufre adicional. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.

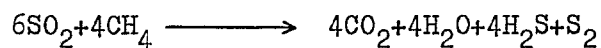
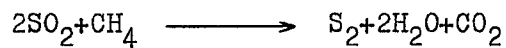
De modo deseable, la reducción de bióxido de azufre con un agente reductor ha de ser efectuada en tan pocas piezas de equipo como sea posible, y producir tan pocos subproductos como sea posible de entre los que pueden formarse tales como bióxido de carbono, agua, monóxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, bisulfuro de carbono y azufre. La formación de sub-

25.

383611



productos depende de un cierto número de variables, incluyendo la temperatura, caudal de reaccionantes y relación de reaccionantes empleados. De modo ventajoso se busca un equilibrio, ya que en condiciones de equilibrio es posible calcular la composición de la mezcla de gases que se obtiene en la reducción de bióxido de azufre. Por ejemplo, bajo condiciones de equilibrio empleando metano como gas reductor, el metano reacciona completamente con el bióxido de azufre, de modo que el proceso puede expresarse por medio de las ecuaciones: - - - -



10. Además, se forman cantidades substancialmente no detectables de sulfuro de carbonilo y/o bisulfuro de carbono en la reducción de bióxido de azufre bajo condiciones de equilibrio. Según ello, cuando se alcanza el equilibrio químico no es necesario proveer un equipo adicional para convertir estos subproductos en azufre adicional, y no hay pérdida de metano no reaccionado. De modo ideal, la reducción del bióxido de azufre con un gas reductor se realiza bajo condiciones que favorecen el equilibrio; véase por ejemplo Zh. Khim. Prom., Yushkevich et al. N° 2, pp. 33-37 (1934) en donde se revela que el equilibrio de la reducción del bióxido de azufre con metano se logra a temperaturas que varían de aproximadamente 700° a 1000°C, velocidades espaciales de 70 a 1000 y una velocidad lineal superficial de aproximadamente 0,1 pie (aprox. 0,03 m) por segundo. Concluyeron que, de los resultados de sus experimentos, el equilibrio se alcanza en la reducción
- 15.
- 20.
- 25.

SECRET

383611



del SO<sub>2</sub> con metano a temperaturas de 800°C a 1000°C, manteniendo la velocidad espacial de los reaccionantes gaseosos (bióxido de azufre y agente reductor) a través del lecho de catalizador del orden de hasta aproximadamente 500. - - - - -

- 5. Igualmente, en la solicitud de patente norteamericana de A. W. Michener et al. nº 883.538, presentada el 9 diciembre 1969 (que corresponde a una solicitud de patente española, a nombre de ALLIED CHEMICAL CORPORATION, por "Procedimiento de reducción de bióxido de azufre" presentada el 12 agosto 1970)
- 10. se revela un procedimiento en que el equilibrio puede lograrse a temperaturas de 1000° a 2400°F (aprox. 537° a 1314°C) empleando tiempos de contacto extremadamente cortos y velocidades muy altas de los gases a través del lecho catalítico. - -

Como puede apreciarse, es necesario un equipo muy grande para procesar de modo económico grandes volúmenes de gas que contenga bióxido de azufre. Así, para evitar la necesidad de una o más piezas de equipo se origina una inversión substancial de capital así como potenciales problemas de proceso que pueden presentarse. - - - - -

- 15.
- 20. La figura 1 es una representación esquemática del sistema de proceso de la presente invención. - - - - -

Se ha encontrado ahora que la presente invención representa una mejora importante sobre el estado de la técnica por cuanto proporciona un sistema de reducción para convertir el bióxido de azufre en azufre elemental y/o otros productos gaseosos sulfurosos en un diseño de planta comercial práctico y

- 25.

383611



económico. En el sistema de proceso de la presente invención, la mezcla gaseosa de reacción pasa siempre por la cámara de reacción 28 en la misma dirección para proporcionar una curva de temperaturas uniforme y unas condiciones estables de operación para la reducción del gas bióxido de azufre. Cuando se opera del modo que se describirá se ha hallado que el aumento de temperatura en la cámara de reacción es del orden de 100° a 300°F (aprox. 56° a 167°C) de modo que las temperaturas en el reactor se mantienen entre 1000° y 2400°F (aprox. 537° y 1314°C), preferentemente entre 1500° y 2000°F (aprox. 815° y 1092°C), temperaturas que no afectan de modo seriamente adverso los catalizadores que suelen emplearse en la reducción del bióxido de azufre en presencia de un agente reductor. Al operar de esta manera, no hay necesidad de una segunda zona de reacción para mantener la temperatura de los gases de reacción dentro de estrechos límites para evitar la degradación prematura del catalizador empleado y lograr los productos de reacción deseados. - - - - -

La cámara de reacción 28 contiene un material catalítico adecuado, preferiblemente en forma de pequeñas bolas o guijarros de aproximadamente 1/4 a 3/4 de pulgada (aprox. 6,5 a 19 mm) de diámetro. La mezcla de gases de reacción puede pasar a través de la masa catalítica preferiblemente con un régimen suficiente para lograr un equilibrio químico. Los tiempos de contacto desde aproximadamente 1/4 a 7 segundos, preferiblemente aproximadamente 0,5 a 3,5 segundos, y las velocidades de gas lineales superficiales desde aproximadamente 1/3 a 30 pies (aprox. 0,1 a 9,1 m) por segundo, preferiblemente de 2 a



383611

- 12 pies (aprox. 0,6 a 3,6 m) por segundo, pueden emplearse con ventaja, dependiendo del catalizador, gas reductor y similares. Los productos de reacción que salen del reactor se ponen luego en contacto con una masa de contacto para enfriar
5. aquellos gases a una temperatura del orden de aproximadamente 700° a 800°F (aprox. 371° a 426°C) temperatura en que el sulfuro de hidrógeno y el bióxido de azufre pueden reaccionar para formar azufre adicional. Cuando la masa de contacto se vuelve demasiado caliente para enfriar los gases producto de
10. reacción a la temperatura deseada, se invierte el ciclo; es decir, que la masa de contacto anteriormente usada para calentar los gases de reacción se usa entonces para enfriar los productos de reacción. La inversión de ciclos tiene lugar aproximadamente cada 100 segundos a 3000 segundos o más. - - -
15. Como se ha indicado, se ha hallado que este equilibrio puede lograrse en el presente proceso haciendo reaccionar el gas que contiene bióxido de azufre con un gas reductor a temperaturas entre aproximadamente 1000° a 2400°F (aprox. 537° a 1314°C), preferentemente 1500° a 2000°F (aprox. 815° a 1092°C)
20. sobre un material catalítico con tiempos de contacto de aproximadamente 0,25 a 7 segundos, preferiblemente tiempos de contacto de 0,5 a 3,5 segundos, y velocidades lineales superficiales de los gases de 1/3 a 30 pies (aprox. 0,1 a 9,1 m) por segundo. Bajo estas temperaturas de reacción se logra la conversión en equilibrio, dando por ello una máxima utilización del agente reductor puesto que sólo aparecen en los gases de salida pequeñas cantidades no reaccionadas de monóxido de carbono e hidrógeno. Además, las concentraciones de sulfuro de carbonilo y de bisulfuro de carbono en los gases producidos
- 25.

383611



son inferiores a los límites detectables (cromatografía de gases) permitiendo por ello la utilización de un solo reactor de reducción antes del reactor Claus convencional, para convertir el sulfuro de hidrógeno en azufre adicional por reacción con bióxido de azufre. - - - - -

5. El bióxido de azufre que es reducido en el presente procedimiento puede ser esencialmente puro o puede comprender un pequeño porcentaje, como en un gas industrial de desecho, en el cual el contenido de bióxido de azufre puede variar desde
10. menos de aproximadamente 1% hasta aproximadamente 16 o más por ciento, comprendiendo los otros componentes substancialmente oxígeno, nitrógeno, bióxido de carbono y vapor de agua. Como agentes reductores puede emplearse por lo menos un miembro del grupo formado por el monóxido de carbono y el hidrógeno o cualquiera de los hidrocarburos gaseosos. Los hidrocarburos gaseosos preferidos para utilizar en el presente procedimiento son los hidrocarburos normalmente gaseosos que contienen aproximadamente de 1 a 4 átomos de carbono y que incluyen
15. gas natural, que es una mezcla que comprende metano, etano, propano, los butanos, los pentanos, nitrógeno y bióxido de carbono; metano, etano, propano y los butanos. La elección del hidrocarburo se basa en el costo más bien que en consideraciones técnicas. El monóxido de carbono y el hidrógeno pueden emplearse individualmente o combinados como gases subproducto de otras reacciones químicas; por ejemplo, gas pobre, gas de agua y gas de síntesis, cada uno de los cuales contiene hidrógeno y monóxido de carbono en varias proporciones. Otros gases en los cuales el monóxido de carbono y/o el hidró
- 20.
- 25.

383611



geno son los componentes predominantes pueden utilizarse eficazmente en tanto sean capaces de reducir el bióxido de azufre con una velocidad suficiente. - - - - -

- Puede utilizarse cualquiera de los catalizadores bien conocidos empleados previamente para la reducción del bióxido de azufre, por ejemplo bauxita, alúmina, sílice, sulfuro cálcico, óxidos de vanadio y similares. Sin embargo, un catalizador que se ha hallado inesperadamente eficaz para la conversión de bióxido de azufre en azufre elemental y/o otros componentes sulfúricos gaseosos en presencia de uno de los mencionados agentes reductores es el aluminato cálcico, como se revela en la solicitud de patente norteamericana nº 809.996 presentada el 24 de marzo de 1969 (que corresponde a la solicitud de patente española, a nombre de ALLIED CHEMICAL CORPORATION, nº 376.598, por "Procedimiento para la reducción de dióxido de azufre", presentada el 6 febrero 1970.) que se cita específicamente a modo de referencia. - - - - -
- 5.
  - 10.
  - 15.

- La reducción del bióxido de azufre empleando un hidrocarburo gaseoso, especialmente gas natural y metano, como agente reductor, se realiza con un ligero exceso estequiométrico de gas reductor a fin de obtener el adecuado equilibrio total de gases en los aparatos de proceso corriente abajo. La relación de reaccionantes (bióxido de azufre: gas reductor) debe ser del orden de aproximadamente 0,5 a 6,5:1 según el gas reductor empleado. Por ejemplo, si se utiliza butano la relación de bióxido de azufre a butano es aproximadamente 6,5:1 a aproximadamente 5,2:1; y con monóxido de carbono e hidrógeno la relación es aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 1:1. Como
- 20.
  - 25.

383611-5



se ha mencionado antes, los agentes reductores preferidos son el gas natural y metano y la relación de bióxido de azufre a gas reductor en este caso es aproximadamente 1,33 a 2,0:1, con una relación especialmente preferida de bióxido de azufre: gas reductor de 1,7 a 1,9:1. - - - - -

5.

Los tiempos de permanencia en que puede lograrse el equilibrio entre la reacción del gas que contiene bióxido de azufre con el gas reductor en el lecho de catalizador es del orden de aproximadamente 0,25 a 7 segundos, preferiblemente de 0,5 a 3,5 segundos, con velocidades lineales superficiales de gas de 1/3 a 30 pies (aprox. 0,1 a 9,1 m) por segundo, preferiblemente de 2 a 12 pies (aprox. 0,6 a 3,6 m) por segundo.

10.

En tiempos de contacto de menos de 0,25 segundos, la conversión es incompleta, mientras que los tiempos de contacto superiores a 7 segundos no proporcionan beneficios, dado que ya se ha alcanzado el equilibrio. Con velocidades superficiales de menos de aproximadamente un tercio (1/3) de pie por segundo (aprox. 0,1 m) los diámetros de los reactores se hacen demasiado grandes para que sean prácticos, y con velocidades superficiales de gas superiores a 30 pies (aprox. 9,1 m) por segundo se origina un agudo aumento de caída de presión a través del lecho de catalizador y de las masas de intercambio térmico, que requieren costos de energía exorbitantes. - - - -

15.

20.

El equipo que puede emplearse en la reducción de bióxido de azufre por medio del presente procedimiento puede ser el convencionalmente empleado para poner en contacto gases con material catalítico. Sin embargo, en el funcionamiento de la pre

25.

383611

5



5. presente invención para la reducción de bióxido de azufre con un agente reductor, el sistema como se ilustra en la figura 1 es el que ha de emplearse a fin de que la curva de temperatura de la sección reactor 28 se mantenga dentro de unos límites controlados que garanticen condiciones de reacción en equilibrio a la temperatura deseada, y con ello eliminen la formación de subproductos, particularmente sulfuro de carbonilo y bisulfuro de carbono. - - - - -

10. En el esquema ilustrado en la figura 1, el gas que contiene bióxido de azufre, tal como un gas desprendido de un horno de tostación procedente de la fusión de mineral de pirrotita que contiene aproximadamente 13% de bióxido de azufre, 86% de nitrógeno y 1% de oxígeno sobre una base en seco, típicamente a una temperatura de aproximadamente 500-600°F (aprox. 260-315°C) entra en el sistema por la tubería 2. Una cantidad de agente reductor, tal como metano, suficiente para determinar el adecuado equilibrio total de gas en los aparatos de proceso corriente abajo, se introduce por la tubería 4 y se mezcla con el gas que contiene SO<sub>2</sub> en la tubería 6. Una parte de la mezcla de gases de la tubería 6 es derivada directamente hacia el reactor 28 a través de la tubería 8 y la válvula 12 para el control de la temperatura del reactor. La parte restante de la mezcla de gases se hace pasar a través de la tubería 10 hacia una válvula 14 de inversión de circulación. Los gases que dejan la válvula 14 de inversión de la circulación pasan a través de la tubería 16 o 38 hacia las cámaras de contacto 18 o 36 respectivamente, como se explicará posteriormente con mayor detalle. - - - - -

15.

20.

25.

383011



- Las cámaras de contacto están rellenas con un material adecuado de intercambio térmico tal como ladrillos, guijarros, bolas, gránulos refractarios o similares. Este material de relleno, que ha sido calentado durante un ciclo anterior, se enfría cuando los gases de reacción pasan a través del mismo.
5. El calor que es liberado por el relleno calienta los gases de reacción a una temperatura adecuada para entrar en el reactor 28 a través de las tuberías 19, 20, 22 y 26. La válvula 24 está abierta y la válvula 56 está cerrada durante este ciclo.
10. Dado que la temperatura del reactor 28 está variando constantemente durante este ciclo, el volumen de los gases derivados por las tuberías 8 y 9 varía constantemente a fin de mantener una temperatura de entrada substancialmente constante de los gases al reactor. - - - - -
15. El caudal derivado puede llegar al 25% del caudal total de la tubería 6 en el momento de la puesta en marcha de un ciclo, reduciéndose al 0% al final del ciclo. - - - - -
20. Los gases que dejan el reactor 28 a través de la tubería 30 pasan a través de las tuberías 32, 53 y 35 hacia la cámara 36 de contacto. La válvula 34 está abierta y la válvula 60 está cerrada durante este ciclo. Una parte de la corriente de producto es derivada por una tubería 40, la válvula 42 y la tubería 43 a la tubería 44. Los gases que pasan a través de la cámara 36, que es de construcción similar a la cámara 18, ceden su calor al relleno, por lo que aumentan su contenido térmico para el ciclo inverso. Los gases que dejan la cámara 36 por la tubería 38 pasan de nuevo a través de la válvula 14 y de la tubería 45 y se combinan con la corriente de producto
- 25.

383611



- procedente de la tubería 43, en la tubería 44. La derivación de la corriente de producto se utiliza para controlar la temperatura de salida del sistema y eliminar el calor exotérmico de reacción del sistema, manteniendo así el sistema en equilibrio térmico. Los gases que dejan el sistema pasan a través de un condensador 46 de azufre hacia los convertidores Claus convencionales 50, en donde el sulfuro de hidrógeno formado en el reactor 28 reacciona con el bióxido de azufre residual en la corriente de producto para producir azufre elemental adicional. La relación de  $H_2S$  a  $SO_2$  residual en el gas que deja el sistema es de 2:1. - - - - -
- 5.
  - 10.

- Una vez que la válvula 12 de derivación se cierra completamente o que la temperatura en la tubería 38 se hace demasiado alta, por ejemplo mayor de 700-800°F (aprox. 371°-426°C) el ciclo se invierte y las válvulas 24 y 34 se cierran mientras que se abren las válvulas 56 y 60. (Como es fácilmente aparente, los ciclos óptimos (tiempo más largo) se logran cuando la cantidad de gas a alta temperatura extraído a través de la tubería 40, válvula 42 y tubería 43 es calculada de modo tal que cuando la válvula 12 se cierra completamente, la temperatura de los gases que entran en la válvula de inversión desde la tubería 38 alcanza simultáneamente la temperatura máxima permisible). Los gases circulan ahora a través de la válvula 14, tubería 38, hacia la cámara 36 en la cual son calentados por el material de relleno que fue a su vez calentado en el ciclo anterior por los gases de producto. Al dejar la cámara 36, los gases calientes pasan a través de las tuberías 35, 54, 57 y 26 hacia el reactor 28. Al dejar el reactor, los ga-
- 15.
  - 20.
  - 25.

383611



5. ses de producto pasan a través de las tuberías 30, 58, 62 y 19 hacia la cámara 18 en donde liberan su calor al material de relleno. Una parte del producto caliente es derivada por las tuberías 40 y 43 a la tubería 44. Los gases producto enfriados salen de la cámara 18 hacia la válvula 14 por 16, y el sistema trabaja como se ha descrito antes. Los ciclos se invierten de nuevo y empieza entonces el tercer ciclo idéntico al primero y el cuarto idéntico al segundo y así sucesivamente.

EJEMPLOS 1-3

10. Se realiza una serie de ensayos en que un gas de tostación con bióxido de azufre que contiene 12% de bióxido de azufre se hace reaccionar con metano según el proceso de la presente invención, empleando el aparato de la figura 1. Estos ejemplos se llevan a cabo en un solo ciclo en el cual los reaccionantes circulan hacia arriba a través de la cámara 18 de contacto y hacia el reactor 28, y luego pasan a la cámara 36 de contacto y de ahí al condensador 46 de azufre. Se hace referencia a las distintas tuberías de corrientes ilustradas en la figura 1 en las siguientes tablas (tablas I y II) que muestran las condiciones de reacción, composiciones de gases, etc. Las concentraciones de los componentes se expresan como porcentaje molar. El catalizador empleado es aluminato cálcico soportado en una base de alúmina. Las condiciones del reactor incluyen tiempos de contacto de los gases de 0,6 segundos (ejemplos 1 y 2) y 0,9 segundos (ejemplo 3) y velocidades lineales superficiales de los gases de 7,2 pies (aprox. 2,2 m) por segundo (ejemplos 1 y 2) y de 4,8 pies (aprox. 1,5 m) por segundo (ejemplo 3). El gas alimentado contiene un exceso (0,4 moles%) de

28-4-73

3836115



metano para el consumo cuantitativo del oxígeno (0,8 moles %) también presente en la alimentación.. La relación molar de bióxido de azufre a metano es de 1,85:1. La reducción de bióxido de azufre se realiza bajo condiciones de temperatura, tiempo de contacto y velocidades lineales superficiales de los gases, suficientes para determinar el equilibrio. Los datos de la tabla II se tomaron a la mitad del tiempo del ciclo de reacción.

-----

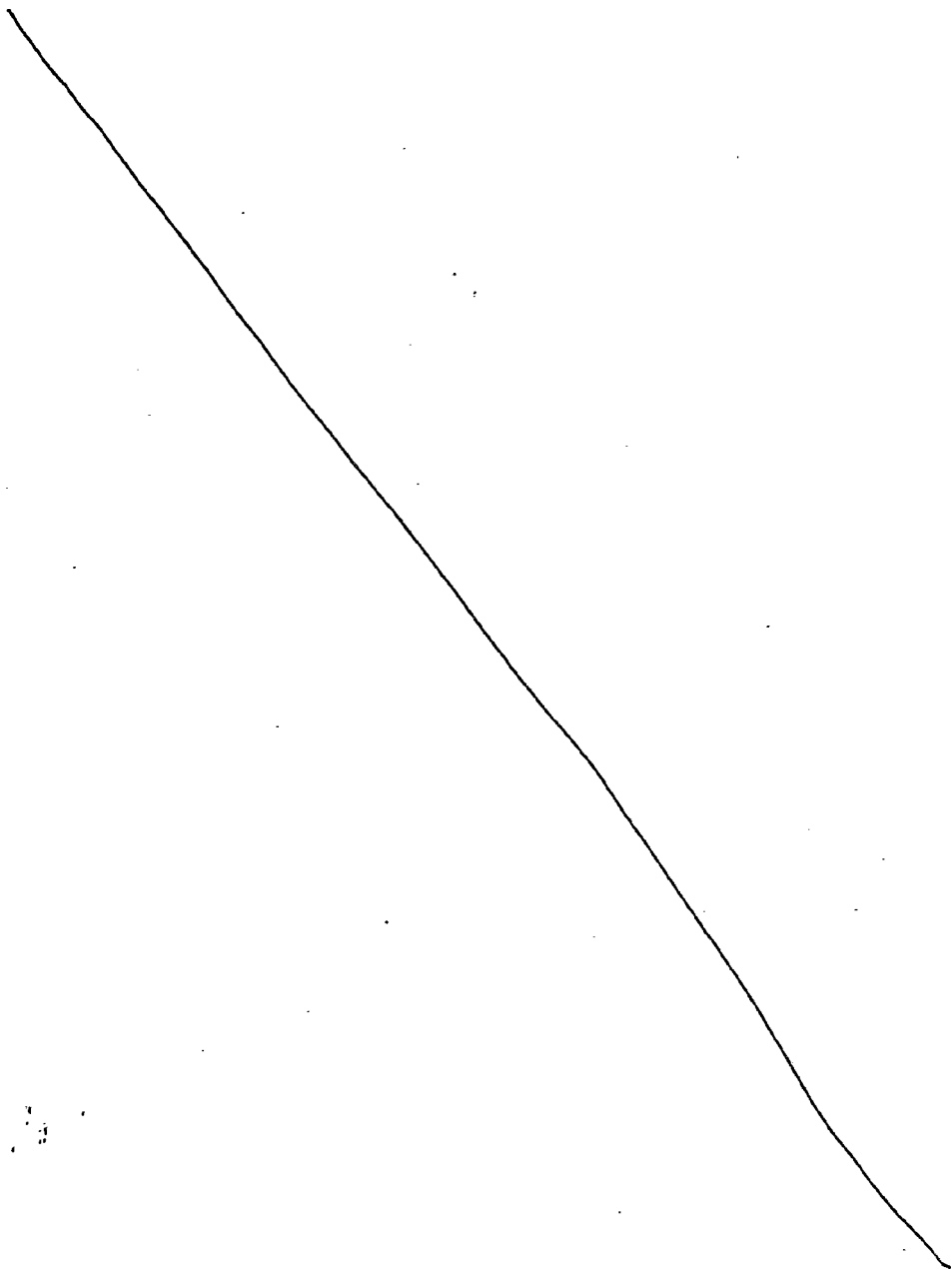


Tabla I

| Ejemplos | Composición de alimentación (% mol) |                |    | Tiempo de ciclo, segundos | Tiempo de contacto, segundos | Velocidad superficial, pies por segundo (1) | Temperatura, °F (2) |     |     |      |      |      |     |     |
|----------|-------------------------------------|----------------|----|---------------------------|------------------------------|---|---------------------|-----|-----|------|------|------|-----|-----|
|          | SO <sub>2</sub>                     | O <sub>2</sub> | N  |                           |                              |   | CH <sub>4</sub>     | 9   | 16  | 19   | 26   | 30   | 38  | 44  |
| 1        | 10                                  | 0,8            | 80 | 5,8                       | 175                          | 0,6   | 7,2                 | 600 | 600 | 2000 | 1950 | 2090 | 700 | 980 |
| 2        | 10                                  | 0,8            | 80 | 5,8                       | 285                          | 0,6   | 7,2                 | 600 | 600 | 1860 | 1764 | 1950 | 690 | 970 |
| 3        | 10                                  | 0,8            | 80 | 5,8                       | 530                          | 0,9   | 4,8                 | 600 | 600 | 1860 | 1764 | 1920 | 670 | 965 |

(1) 1 pie = 0,304 m

(2) Representa las condiciones de temperatura a 85 segundos para el ejemplo 1, 145 segundos para el ejemplo 2 y 265 segundos para el ejemplo 3; °C = (°F-32) · 0,555

383611



383611



Tabla II

Ejemplo 1  
Corriente nº

| Composición de la corriente | 9   | 16  | 19   | 26   | 30                   | 38                  | 44                 |
|-----------------------------|-----|-----|------|------|----------------------|---------------------|--------------------|
| SO <sub>2</sub>             | 10  | 10  | 6,3  | 6,3  | 1,8                  | 1,4                 | 1,5                |
| CH <sub>4</sub>             | 5,8 | 5,8 | 2,8  | 2,9  | ---                  | ---                 | ---                |
| H <sub>2</sub> O            | 15  | 15  | 18   | 18   | 20                   | 21                  | 22                 |
| H <sub>2</sub> S            | --- | --- | 0,57 | 0,55 | 2,1                  | 3,1                 | 2,9                |
| CO                          | --- | --- | 0,7  | 0,68 | 1,0                  | 0,08                | 0,27               |
| CO <sub>2</sub>             | --- | --- | 1,9  | 1,8  | 4,5                  | 5,4                 | 5,2                |
| S <sup>(1)</sup>            | --- | --- | 1,2  | 1,2  | 2,8                  | 0,69 <sup>(3)</sup> | 1,2 <sup>(3)</sup> |
| CS <sub>2</sub>             | --- | --- | 0,19 | 0,19 | ---                  | ---                 | ---                |
| COS                         | --- | --- | 0,11 | 0,11 | 0,034 <sup>(2)</sup> | 0,25                | 0,22               |
| O <sub>2</sub>              | 0,8 | 0,8 | 0,23 | 0,25 | ---                  | ---                 | ---                |
| H <sub>2</sub>              | --- | --- | 1,7  | 1,7  | 2,2                  | 1,1                 | 1,3                |

Composición de la corriente

Ejemplo 2  
Corriente nº

| Composición de la corriente | 9   | 16  | 19   | 26   | 30                   | 38                  | 44                  |
|-----------------------------|-----|-----|------|------|----------------------|---------------------|---------------------|
| SO <sub>2</sub>             | 10  | 10  | 8    | 8,3  | 1,65                 | 1,4                 | 1,5                 |
| CH <sub>4</sub>             | 5,8 | 5,8 | 4,4  | 4,5  | ---                  | ---                 | ---                 |
| H <sub>2</sub> O            | 15  | 15  | 16   | 16   | 21                   | 22                  | 22                  |
| H <sub>2</sub> S            | --- | --- | 0,27 | 0,26 | 2,4                  | 3,2                 | 3,0                 |
| CO                          | --- | --- | 0,21 | 0,2  | 0,78                 | 0,05                | 0,22                |
| CO <sub>2</sub>             | --- | --- | 1,0  | 0,95 | 4,8                  | 5,4                 | 5,3                 |
| S <sup>(1)</sup>            | --- | --- | 0,6  | 0,58 | 2,8                  | 0,95 <sup>(3)</sup> | 1,23 <sup>(3)</sup> |
| CS <sub>2</sub>             | --- | --- | 0,11 | 0,10 | ---                  | ---                 | ---                 |
| COS                         | --- | --- | 0,06 | 0,06 | 0,035 <sup>(2)</sup> | 0,22                | 0,18                |
| O <sub>2</sub>              | 0,8 | 0,8 | 0,44 | 0,48 | ---                  | ---                 | ---                 |
| H <sub>2</sub>              | --- | --- | 0,5  | 0,46 | 1,7                  | 1,0                 | 1,2                 |

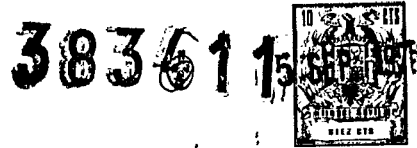


Tabla II (continuación).

| Composición<br>de la<br>corriente | Ejemplo 3    |     |      |       |                      |                     |                    |
|-----------------------------------|--------------|-----|------|-------|----------------------|---------------------|--------------------|
|                                   | Corriente n° |     |      |       |                      |                     |                    |
|                                   | 9            | 16  | 19   | 26    | 30                   | 38                  | 44                 |
| SO <sub>2</sub>                   | 10           | 10  | 7,1  | 7,1   | 1,65                 | 1,4                 | 1,5                |
| CH <sub>4</sub>                   | 5,8          | 5,8 | 3,6  | 3,7   | ---                  | ---                 | ---                |
| H <sub>2</sub> O                  | 15           | 15  | 17   | 17    | 21                   | 22                  | 22                 |
| H <sub>2</sub> S                  | ---          | --- | 0,48 | 0,44  | 2,5                  | 3,4                 | 3,2                |
| CO                                | ---          | --- | 0,26 | 0,24  | 0,72                 | 0,01                | 0,18               |
| CO <sub>2</sub>                   | ---          | --- | 1,5  | 1,4   | 5,0                  | 5,5                 | 5,4                |
| S <sup>(1)</sup>                  | ---          | --- | 0,9  | 0,84  | 2,8                  | 0,67 <sup>(3)</sup> | 1,2 <sup>(3)</sup> |
| CS <sub>2</sub>                   | ---          | --- | 0,18 | 0,17  | ---                  | ---                 | ---                |
| COS                               | ---          | --- | 0,09 | 0,085 | 0,036 <sup>(3)</sup> | 0,17                | 0,14               |
| O <sub>2</sub>                    | 0,8          | 0,8 | 0,31 | 0,32  | ---                  | ---                 | ---                |
| H <sub>2</sub>                    | ---          | --- | 0,68 | 0,61  | 1,65                 | 0,82                | 1,0                |

(1) Como vapores de S<sub>2</sub>

(2) Por debajo de los límites detectables por determinación analítica

(3) Corrientes combinadas de vapores de S<sub>2</sub>, S<sub>6</sub> y S<sub>8</sub>.

5. Debe observarse de los anteriores datos que los gases que salen del reactor por la corriente n° 30 no contienen bisulfuro de carbono, y que la concentración de sulfuro de carbonilo (0,035 moles por ciento) es inferior al límite detectable, de terminándose su concentración a partir de los cálculos de equilibrio. La concentración de sulfuro de carbonilo aumenta, debido a un desplazamiento del equilibrio, cuando se enfrían los gases. Sin embargo, la concentración en este gas de sali-

383611



da no es suficiente para requerir otro equipo adicional a fin de lograr su reacción con el bióxido de azufre para producir azufre adicional. - - - - -

EJEMPLO 4

5. Se realiza otro ensayo similar a los ensayos indicados anteriormente, pero en vez de que los gases de reacción, el bióxido de azufre y el metano pasen a través del reactor 28 en sólo una dirección como se ilustra en la figura 1, se invierte la circulación de un ciclo a otro. En un ciclo, los gases entran en el reactor 28 por la tubería 26 y salen del mismo por la tubería 30; en el ciclo inverso, los gases entran en el reactor 28 por la tubería 30 y salen del mismo por la tubería 26. En los ejemplos 1 a 3 anteriores, la circulación de los gases a través del reactor 28 se mantiene en la misma dirección durante cada ciclo. El tiempo entre la inversión de ciclos en el ejemplo 4 es de 310 segundos. Las condiciones del reactor incluyen un tiempo de contacto de los gases de 0,6 segundos y una velocidad lineal superficial de los gases de 7,2 pies por segundo. Se hace referencia a las distintas tuberías de corriente ilustradas en la figura 1 en las siguientes tablas. También se presentan para la comparación los datos obtenidos en el ejemplo 2 anterior, que es el procedimiento preferido de la presente invención. Los datos de estas tablas fueron tomados a la mitad del tiempo de ciclo de reacción. - -

Tabla III

| Ejemplo<br>Nº | Composición de alimentación (% mols) |                |    | Tiempo de ciclo,<br>segundos | Temperatura, °F (1)<br>Corriente nº |      |      |      |     |      |
|---------------|--------------------------------------|----------------|----|------------------------------|-------------------------------------|------|------|------|-----|------|
|               | SO <sub>2</sub>                      | O <sub>2</sub> | N  |                              | CH <sub>4</sub>                     | 19   | 26   | 30   | 38  |      |
| 4             | 10                                   | 0,8            | 80 | 5,8                          | 310                                 | 1860 | 1764 | 1940 | 730 | 1040 |
| 2             | 10                                   | 0,8            | 80 | 5,8                          | 285                                 | 1860 | 1764 | 1950 | 680 | 970  |

(1) Representa las condiciones de temperatura a 155 segundos para el ejemplo 4 y 145 segundos para el ejemplo 2; °C = (°F-32).0,555

383611



304473

383611



Tabla IV

| <u>Composición de la corriente</u> | <u>Ejemplo 4 Corriente nº 30</u> | <u>Ejemplo 2 Corriente nº 30</u> |
|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| SO <sub>2</sub>                    | 2,0                              | 1,7                              |
| CH <sub>4</sub>                    | -                                | -                                |
| H <sub>2</sub> O                   | 0,02                             | 0,02                             |
| H <sub>2</sub> S                   | 1,8                              | 2,4                              |
| CO                                 | 1,8                              | 0,8                              |
| CO <sub>2</sub>                    | 3,6                              | 4,8                              |
| S <sup>(1)</sup>                   | 2,8                              | 2,8                              |
| CS <sub>2</sub>                    | 0,02                             | -                                |
| COS                                | 0,08                             | 0,035                            |
| O <sub>2</sub>                     | -                                | -                                |
| H <sub>2</sub>                     | 1,8                              | 1,8                              |

(1) Como vapores de S<sub>2</sub>

- De estos datos puede verse que las corrientes de gases que salen del intercambiador térmico 38 y la corriente 44 de gases mezclados que pasa a la unidad Claus en la que se emplea la circulación reversible son más calientes (730° y 1040°F, respectivamente, es decir aprox. 387° y 556°C) que los gases (680° y 970°F respectivamente, es decir aprox. 360° y 521°C) que salen de la unidad de reacción empleando la circulación unidireccional, realización de proceso preferida de la presente invención. Además, la corriente 30 de gases producto que sale del reactor en el que se practica la circulación reversible de gases contiene 0,08 moles por ciento de sulfuro de car

383611

5 SE



bonilo, mientras que la concentración de sulfuro de carbonilo en la corriente 30 de gases producto utilizando el proceso preferido de la presente invención contiene sólo 0,035 moles por ciento. Así, si bien se ha alcanzado el equilibrio en el reactor reversible del ejemplo 4, debe observarse que se obtiene una concentración indeseablemente alta de sulfuro de carbonilo. - - - - -

10. Sin embargo, lo más importante es que este ejemplo demuestra que empleando circulación reversible de gases en el reactor, se alcanzan temperaturas indeseablemente altas en el lecho de catalizador. La curva de temperaturas de este reactor se ilustra en la siguiente tabla V. También se presenta para comparación la curva de temperaturas del reactor del ejemplo 2. - - - - -

Tabla V

| <u>Capa nº</u><br><u>en el reactor</u> | <u>Temperatura (°F) (1) de gas</u> |                  |
|--|------------------------------------|------------------|
|  | <u>Ejemplo 2</u>                   | <u>Ejemplo 4</u> |
| 0                                      | 1764                               | 1764             |
| 20                                     | 1840                               | 2040             |
| 40                                     | 1880                               | 2280             |
| 60                                     | 1915                               | 2470             |
| 80                                     | 1940                               | 2490             |
| 100                                    | 1960                               | 2495             |
| 120                                    | 1970                               | 2490             |
| 140                                    | 1975                               | 2450             |
| 160                                    | 1975                               | 2280             |
| 180                                    | 1975                               | 2060             |
| 192                                    | 1975                               | 1940             |

(1) °C = (°F-32).0,555



383411 5

Durante el ciclo en el que se obtuvieron los anteriores datos, la temperatura del gas que salía del reactor del ejemplo 4 varió de 1810° a 2100°F (aprox. 987° a 1148°C), es decir, una variación de temperatura de casi 300°F (aprox.

- 5. 167°C). Sin embargo, en el sistema reactor del ejemplo 2, la variación durante el ciclo del gas de salida del reactor fue sólo de entre 1960° a 1990°F (aprox. 1070° a 1087°C). Además, como puede verse de los datos de la tabla V, la curva de temperatura del sistema con reactor reversible alcanza temperaturas que se acercan a 2500°F (aprox. 1370°C) (capas 60 a 140 de catalizador) mientras que en el sistema reactor del ejemplo 2, la temperatura máxima alcanzada es de 1975°F (aprox. 1078°C), más de 500°F (aprox. 278°C) por debajo del sistema reactor con lecho reversible. A las temperaturas más altas hay una reducción importante de la vida y del rendimiento del catalizador empleado, así como una peor distribución de productos a las condiciones de reacción en equilibrio. - - - - -
- 10.
- 15.

N O T A

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

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

1.- Procedimiento continuo para la reducción de bióxido de azufre con un agente reductor, caracterizado por-



- que comprende las etapas de calentar una mezcla gaseosa de reacción que comprende un gas que contiene bióxido de azufre y un agente reductor gaseoso a una temperatura de 1000°F a 2400°F (aprox. 537° a 1314°C) haciendo pasar dicha mezcla gaseosa de reacción primero a través de una cámara de contacto en la que dicha mezcla gaseosa es calentada por una masa de contacto en dicha cámara mantenida a una temperatura suficiente para elevar la temperatura de dicha mezcla gaseosa hasta aproximadamente 1000° a 2400°F (aprox. 537° a 1314°C), hacer pasar dicha mezcla gaseosa de reacción calentada a través de una cámara de reacción que contiene material catalítico para producir una corriente de productos que contenga sulfuro de hidrógeno, bióxido de azufre y azufre, hacer pasar dicha corriente de productos a través de una cámara de contacto que contiene medios de contacto suficientes para absorber calor de dicha corriente de productos para reducir la temperatura de la corriente de productos aproximadamente 700° a 800°F (aprox. 371° a 426°C) y recuperar dicha corriente de productos enfriada; estando dichas cámaras de contacto sometidas a unos ciclos alternativos de absorción de calor a la vez que se mantiene durante los ciclos alternativos de las cámaras de contacto el paso de la mezcla gaseosa de reacción a través de la cámara de reacción en la misma dirección a través del lecho de catalizador. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
25.                    2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha mezcla gaseosa de reacción aumenta de temperatura en aproximadamente 300°F (aprox. 167°C) cuando pasa por la cámara de reacción durante la conversión de la

*[Handwritten signature]*

3836115 SEP 1970

3836115 SEP 1970



mezcla en una corriente de productos en equilibrio. - - - -

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los ciclos alternan aproximadamente cada 100 a 3000 segundos. - - - - -

5. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las condiciones en la cámara de reacción son suficientes para determinar el equilibrio químico y para producir una corriente de productos en equilibrio que consiste esencialmente en sulfuro de hidrógeno, bióxido de azufre y azufre. - - - - -

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador reductor es aluminato cálcico. - - - - -

15. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente reductor gaseoso se elige de entre el grupo formado por hidrógeno, monóxido de carbono, una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono y un hidrocarburo gaseoso. - - - - -

20. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el agente reductor es monóxido de carbono. -

8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el agente reductor es un hidrocarburo gaseoso elegido de entre el grupo formado por gas natural y un hidrocarburo de bajo peso molecular de 1 a 4 átomos de carbono.

*[Handwritten signature]*

383411

5 S



9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el hidrocarburo gaseoso es gas natural. - -

10.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el hidrocarburo gaseoso es metano. - - -

5. 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la relación de bióxido de azufre a metano es del orden de 1,33 a 2,0 a 1. - - - - -

10. 12.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la mezcla gaseosa de reacción se hace pasar a través del catalizador en la cámara de reacción a una velocidad lineal superficial del gas desde 1/3 a 30 pies por segundo (aprox. 0,3 a 9,1 m) y un tiempo de contacto de aproximadamente 1/4 a 7 segundos. - - - - -

15. 13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura en la cámara de reacción se mantiene dentro de los límites de aproximadamente 1500° a 2400°F (aprox. 815° a 1314°C). - - - - -

14.- "PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA REDUCCION DE BIOXIDO DE AZUFRE CON UN AGENTE REDUCTOR". - - - - -

20. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintiocho hojas, foliadas y

*[Handwritten signature]*

II

- 28 -

383611 5 SEP.



mecanografiadas por una sola de sus caras, y de una lámina de dibujos que la ilustra.

BARCELONA, 5 SET. 1970 .

P.A. M. CURELL SUÑOL

Man. Luchon

maf.

ref.

