

U.S. Serial 267.863
P.D. File No. 5600-410
EX-US

A1 415.394

760216

C 01 B

17/04



415394

415394

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
1411 Broadway, New York, New York 10018,
U.S.A., relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA REDUCCION DE DIOXI
DO DE AZUFRE A AZUFRE ELEMENTAL"

=====

Inventores: William D. Daley, John Edward Wilkalis
y Wim Johan Meidert Pieters

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A. nº
267.863 de fecha 30 junio 1972.

- 2 415394

F.E. 4-6-75

Int. Cl.:	C01B



MEMORIA DESCRIPTIVA

Antecedentes de la invención

El dióxido de azufre (SO₂) se encuentra en muchos gases industriales desprendidos en las plantas dedicadas a la tostación, fundido y sinterización de minerales sulfurados, tales como calcopiritas (CuFeS₂), piritas de hierro (FeS₂) o pirrotita (Fe₇S₈), o gases de plantas termoeléctricas que queman carbón con un alto contenido en azufre u otros minerales sulfurados u otras operaciones industriales que impliquen la combustión de combustibles que contengan azufre, tales como fuel oil, y en refinerías. Como puede apreciarse fácilmente, la emisión de SO₂ en estos gases presenta no sólo un peligro para la salud por contaminación del medio ambiente, sino que ocasiona una pérdida de cantidades valiosas de azufre. Uno de los problemas ambientales más difíciles que la industria debe afrontar es cómo controlar económicamente estas emisiones de SO₂. Este problema es especialmente crítico para las compañías eléctricas y para las industrias que funden minerales no ferrosos que representan grandes fuentes de emisión concentradas y son responsables de una parte importante del total de emisiones de SO₂.

415394



- La mayor parte del desarrollo en este problema se ha orientado hacia la neutralización del SO_2 o su conversión en ácido sulfúrico. Si bien ha sido previamente propuesto obtener azufre elemental a partir de gases que contienen SO_2 , se han desarrollado muy pocos procedimientos factibles comercialmente para la reducción de dióxido de azufre a azufre elemental. La reducción del dióxido de azufre se ha investigado intensamente durante muchos años y se ha publicado una multitud de referencias sobre este particular.
5. Por ejemplo, el procedimiento de reducción de SO_2 básico utilizando un agente reductor hidrocarbonado se describe o discute en Yushkevich et al, Artículo ZH. KHIM. PROM., No 2, páginas 33-37 (1934). En este artículo los autores discuten detalladamente los diversos productos de reacción posibles que pueden formarse que incluyen dióxido de carbono, agua, hidrógeno, monóxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, sulfuro de carbonilo, disulfuro de carbono, y azufre, dependiendo de la temperatura, los caudales de flujo de los reactivos y la proporción de los reactivos utilizados. Basados en sus experimentos, Yushkevich et al. concluyeron que la reducción de SO_2 con metano se lleva a cabo de manera óptima a temperaturas de 900°C a 1000°C (1652°F a 1832°F). A temperaturas inferiores, es decir 800°C (1472°F) los autores indican que cantidades sustanciales de metano sin reaccionar quedan en la mezcla de productos gaseosos. Como puede apreciarse, cuando las velocidades espaciales de los reactivos que entran en la reacción se disminuyen (es decir se incrementa el tiempo de contacto) y tendría que emplearse un
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

415394



equipo de mayor tamaño para el procedimiento para la misma cantidad de gas tratado con lo que aumenta sustancialmente el coste de inversión de la planta comercial. - - - - -

Además, en las patentes U.S. Nos. 2.270.427;

- 5. 2.388.259 y 2.431.236 se describe la reducción del dióxido de azufre con un gas reductor hidrocarbonado, tal como metano, con lo que las cantidades de azufre se recuperan en una reacción esencialmente de tres pasos. En el primer paso para la reducción del dióxido de azufre contenido en los gases
- 10. de salida de las operaciones de fusión se hace reaccionar con metano sobre una superficie de refractario a temperaturas aproximadamente de 2200° a 2400°F (aprox., 1200-1315°C). Los principales subproductos que contienen azufre son sulfuro de carbonilo y sulfuro de hidrógeno. El sulfuro de carbonilo se hace reaccionar entonces con dióxido de azufre adicional a temperaturas de unos 800° a 840°F (aprox., 425-450°C) sobre un catalizador, tal como bauxita, para producir azufre y el sulfuro de hidrógeno en la corriente del producto se hace reaccionar con cantidades adicionales de dióxido
- 15. de azufre a temperaturas de unos 410° a 450°F (aprox., 210-230°C) en presencia de un catalizador, tal como bauxita, para producir azufre por la bien conocida reacción de Claus. - - - - -

- 25. Asimismo, en la patente U.S. No 3.199.955, se describe un sistema similar empleando tres convertidores catalíticos para convertir el dióxido de azufre en azufre elemental por la reducción del dióxido de azufre con un agente

415394



- reductor hidrocarbonado, tal como metano, a temperaturas del orden de 1470° a 1830°F (aprox., 800-1000°C) en presencia de un catalizador, tal como alúmina activada, bauxita, sulfuro de calcio y cuarzo. Esta patente indica que alrededor del 40 al 60% del dióxido de azufre de entrada aparece en los productos gaseosos del primer paso como azufre gaseoso elemental, y el resto se encuentra como sulfuro de hidrógeno, sulfuro de carbonilo, disulfuro de carbono y dióxido de azufre. Los restantes dos pasos del procedimiento descritos en esta patente son esencialmente idénticos a los pasos del procedimiento descritos en las patentes antes mencionadas. Los autores adoptan pasos elaborados para asegurar que la temperatura en la zona de reacción de reducción permanece por debajo de unos 1000°C (1832°F) por el uso de más de un reactor sencillo puesto que un reactor sencillo no permitirá mantener las temperaturas por debajo del nivel deseado de 1000°C. Los autores utilizan un segundo reactor caracterizado porque los gases del primer reactor pasan al segundo y de esta manera se indica que las temperaturas se mantienen por debajo de 1000°C. - - - - -
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

Como se mencionó anteriormente, el problema principal en los procedimientos descritos en estas patentes es el elevado coste del equipo necesario que se utiliza para llevar a cabo el paso de reacción primario así como el paso de reacción intermedio de conversión del sulfuro de carbonilo y/o disulfuro de carbono en azufre adicional. Deseablemente, la reducción del dióxido de azufre con un agente reductor hidrocarbonado debería llevarse a cabo con tan pocos

- 25.

415394



- elementos de equipo convencional como sea posible y con la producción de tan pocos subproductos como sea posible que requieran un ulterior tratamiento o reacción. Además, la reducción del dióxido de azufre utilizando un agente reductor
5. hidrocarbonado iniciada a temperaturas desde 1400°F (aprox., 760°C) y superiores y el control de la temperatura máxima alcanzada durante la reacción de reducción requieren el empleo de materiales catalíticos especiales que puedan resistir una exposición prolongada a estas altas temperaturas
10. así como un incremento súbito en la temperatura de reacción sin afectar adversamente a la actividad del catalizador. Estas elevadas temperaturas de iniciación requieren también una consideración adicional en cuanto al tipo del equipo que puede emplearse y los materiales de construcción. Puesto
15. que la reacción de reducción es sumamente exotérmica (correspondiente a un incremento de temperatura adiabático en el reactor de unos 200° a 750°F dependiendo de la fortaleza del gas que contiene SO₂), los esquemas de los procedimientos de las técnicas anteriores se basaban en la utilización
20. del intercambio de calor del gas producido con el gas de carga para alcanzar las temperaturas de iniciación de la reacción requeridas. Sin embargo, esto no es factible debido a problemas de los materiales de construcción en el intercambiador de calor. En los intercambiadores de calor normales
25. el límite superior práctico de la temperatura del intercambiador de calor para gases que contienen SO₂ está generalmente en el intervalo de unos 1000° a 1100°F (aprox., 540-595°C). Debido a que los procedimientos de la técnica

415394



anterior requieren temperaturas de iniciación por encima de 1400°F (aprox., 760°C), se ha tenido que recurrir al empleo de intercambios de calor del tipo de lecho de piedras, o al ternativamente a la aplicación de calor suplementario de ca lentadores u hornos en línea. - - - - -

Presente Invención

Se ha encontrado ahora que la presencia de una pe queña cantidad de azufre añadida a la reacción de reducción de un gas que contiene dióxido de azufre con un agente reductor hidrocarbonado hace que la temperatura requerida para la iniciación de la reacción de reducción disminuya. Esto es, con la presencia de azufre durante la reacción, las temperaturas requeridas normalmente para iniciar la reducción de dióxido de azufre con un agente reductor hidrocarbonado, tales como metano, disminuye desde una temperatura de unos 1400° a 1650°F (aprox., 760-900°C) o superiores hasta unos 850° a 1150°F (aprox., 455-620°C), preferentemente unos 950° a 1100°F (aprox., 510-595°C). Además de la reducción de la temperatura de iniciación se ha encontrado que por la presencia de azufre durante la reacción de reducción, particularmente de gases que contengan SO₂ con una elevada concentración del mismo tal como un 50% o más, se permite que la reacción tenga lugar suavemente hasta compleción de una manera aceptable comercialmente, más bien que en forma de reacción sumamente rápida una vez se ha alcanzado la tem peratura de iniciación con lo que la conversión química del SO₂ se hace sumamente rápida hasta llegar a ser violenta.

415394



- Además como se ha indicado anteriormente, siendo capaz de iniciar la reacción de reducción a temperaturas inferiores a las anteriormente utilizadas, pueden proyectarse procedimientos de reducción del dióxido de azufre atractivos comercialmente y utilizar la incorporación de intercambiadores de calor y materiales catalíticos de tipo convencional. - -
- 5.
- La cantidad de azufre, expresada como S_8 , que puede añadirse a la reacción de reducción para efectuar la iniciación de la reacción de reducción del dióxido de azufre con un agente reductor hidrocarbonado puede oscilar desde un 0,05 a 3 por ciento molar preferentemente alrededor del 0,1 al 1,5 por ciento molar basado sobre la composición del gas de carga. Mientras que pueden emplearse porcentajes molares superiores a 3 no existiría ningún beneficio adicional a concentraciones de azufre superiores a las especificadas. Mientras que el azufre puede añadirse en forma de compuestos que contienen azufre, por ejemplo sulfuro de carbonilo, disulfuro de carbono, sulfuro de hidrógeno y similares, que afectan favorablemente la iniciación de la reacción de reducción, preferentemente el azufre se añade en forma de azufre elemental vaporizado que se obtiene por el procedimiento y es más fácilmente reciclado. Alternativamente, el azufre añadido al dióxido de azufre gaseoso y/o agente reductor hidrocarbonado puede ser producto gaseoso que sale del reactor. Este producto gaseoso puede contener azufre elemental, sulfuro de hidrógeno, dióxido de azufre sin reaccionar y otros compuestos de azufre gaseosos tales como sulfuro de carbonilo y disulfuro de carbono. Sin embargo, este
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

415394



no es el método preferido debido a que han de manejarse mayores volúmenes de gas en el procedimiento y a los requerimientos de equipo. - - - - -

- En la operación del presente procedimiento, las
5. temperaturas que pueden emplearse en la reducción del gas que contiene dióxido de azufre con un agente reductor hidrocarbonado estando presente azufre añadido pueden estar dentro del intervalo de unos 850° a 2400°F (aprox., 455-1315 °C), preferentemente de unos 950° a 2000°F (aprox., 510-1095°C). Preferentemente, la reacción de reducción se lleva
10. a cabo en presencia de un catalizador. En una realización preferida de la presente invención se emplea un material catalítico apropiado, preferentemente en forma de pequeñas bolas o piedras de aproximadamente 1/4 a 3/4 de pulgada (aprox., 6,3-19 mm) de diámetro. Puede utilizarse cualquiera de los catalizadores bien conocidos empleados previamente para la reducción de dióxido de azufre, tales como bauxita, alúmina, sílica, sulfuro de calcio, óxidos de vanadio, aluminato cálcico y combinaciones de ellos. Como agentes reductores hidrocarbonados se prefieren normalmente los hidrocarburos gaseosos que contienen de 1 a 4 átomos de carbono. Ejemplos de dichos agentes reductores incluyen el gas natural, que es una mezcla que consiste en metano, etano, propano, los butanos, los pentanos, nitrógeno y dióxido de carbono; metano, etano, propano y los butanos. Adicionalmente,
20. pueden emplearse hidrocarburos de mayor número de carbonos si bajo las condiciones de reacción están en estado gaseoso. La elección del hidrocarburo se basa en la considera-
- 25.



ción económica más que en la técnica. - - - - -

- El dióxido de azufre que se reduce en el presente procedimiento puede ser esencialmente puro o puede comprender un pequeño porcentaje, como en un gas de desecho industrial en el que el contenido en dióxido de azufre puede variar desde menos de un 1% hasta 100% consistiendo los otros componentes esencialmente en oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono y vapor de agua. En general, los gases de fundición contienen aproximadamente 2% a un 16% en volumen de dióxido de azufre y estos gases pueden manejarse convenientemente en el procedimiento de la presente invención. Sin embargo, las emisiones de gases de chimenea de aprovechamiento contienen generalmente menos del 1 y más probablemente menos del medio por ciento (1/2%) en volumen del dióxido de azufre y el procesado del dióxido de azufre en azufre elemental de estos gases de chimenea se considera antieconómico a menos que se aumente el contenido de dióxido en azufre. Existen varios procedimientos de recuperación del dióxido de azufre en los que las emisiones de dióxido de azufre se recuperan en forma de un gas más concentrado generalmente en exceso de un 10% de SO₂ en volumen y la concentración en SO₂ puede aumentar hasta un 100% de SO₂ en volumen, sobre una base seca. Son típicos de estos procedimientos de recuperación los denominados procedimientos "alcalinos regenerativos" en los que un agente alcalino, tal como sulfuro sódico, sulfito amónico, carbonato metálico o dióxido de magnesio eliminan el SO₂ de la corriente de gas de combustión combinándose químicamente con el dióxido de azufre. En un paso de regene
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



415394

ración separado el agente se reconstituye y se recupera dióxido de azufre gaseoso. Otros procedimientos son los denominados procedimientos de "adsorción sólida regenerativa" en los que un adsorbedor de azufre, tal como carbón de leña ac

5. tivado o carbón activado adsorbe el SO₂ y después subsiguientemente el SO₂ se desorbe para producir una corriente de SO₂ gaseoso. También hay los procedimientos denominados "orgánicos regenerativos" que difieren de los procedimientos de "absorción regenerativa alcalina" en que se utiliza

10. para absorber el SO₂ un medio de absorción orgánico. El SO₂ puede entonces eliminarse del disolvente orgánico y procesarse según la presente invención. - - - - -

Como se indicó anteriormente, la reducción del dióxido de azufre con un agente reductor hidrocarbonado se

15. lleva a cabo a temperaturas elevadas entre unos 850° a 2400°F, preferentemente de 950° a 2000°F. Si se emplea un catalizador, pueden emplearse tiempos de contacto de unos 0,1 a 7 segundos, preferentemente de unos 0,25 a 3,5 segundos. A tiempos de contacto inferiores a 0,1 segundo, la con

20. versión es incompleta, mientras que a tiempos de contacto superiores a 7 segundos no proporciona ningún beneficio puesto que ya se ha alcanzado el equilibrio. A tiempos de contacto superiores a 7 segundos el diámetro del reactor llega a ser demasiado grande para ser práctico. - - - - -

25. La reducción del dióxido de azufre en el presente procedimiento empleando un agente reductor hidrocarbonado, preferentemente gas natural o metano, se lleva a cabo para

415394



- alcanzar la máxima conversión utilizando una cantidad de gas reductor suficiente para convertir el dióxido de azufre en azufre elemental y sulfuro de hidrógeno con sólo trazas de otros gases que contienen azufre y preferentemente en una proporción molar de sulfuro de hidrógeno a dióxido de azufre en la corriente de gas producido de unos 2:1. La proporción molar de los reactivos (dióxido de azufre:gas reductor) debería ser de 1,33 y hasta unos 6,5:1, dependiendo del gas reductor empleado. Por ejemplo, si se utiliza butano, una proporción de dióxido de azufre a butano de 4,5:1 a 6,5:1. Si el agente reductor es gas natural o metano la proporción de dióxido de azufre a gas reductor debería ser de alrededor de 1,33:1 a 2,0:1 con una proporción especialmente preferida de dióxido de azufre: gas reductor de 1,7 a 1,99:1. Bajo las condiciones de procesado mencionadas anteriormente, a proporciones inferiores a 1,33:1 y a proporciones superiores a 2,0:1, no se alcanza en el gas producido la proporción molar deseada de 2:1 de $H_2S:SO_2$. Además, a proporciones inferiores a 1,33:1, la corriente de producto gaseoso puede contener metano sin reaccionar. Bajo estas condiciones se alcanza un máximo de conversión con lo que se consigue una utilización máxima del agente reductor hidrocarbonado y sólo aparecen en los gases de salida pequeñas cantidades de monóxido de carbono e hidrógeno sin reaccionar. Además, sólo se detectan en el producto gaseoso trazas de sulfuro de carbonilo y disulfuro de carbono, permitiendo por lo tanto la utilización de un recipiente de reducción sencillo que preceda al reactor de Claus convencio-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

415394



nal para la conversión del sulfuro de hidrógeno en los productos gaseosos en azufre adicional por reacción con dióxido de azufre. Los productos gaseosos que salen del sistema de reducción pasan a través de un condensador de azufre y

5. después a un convertidor de Claus convencional en el que el sulfuro de hidrógeno formado en la reacción de reducción reacciona con dióxido de azufre residual en la corriente de producto para producir cantidades adicionales de azufre elemental. Como se indicó anteriormente, una parte de la corriente de producto gaseoso puede reciclarse al gas de carga de la cámara de reducción para proporcionar las cantidades de azufre adicionales. Preferentemente, sin embargo, el azufre que se condensa y vaporiza y la cantidad deseada se recicla entonces a la corriente de producto de carga para

10. utilización en la reacción de reducción. - - - - -

15.

El equipo que puede emplearse en la reducción del dióxido de azufre del procedimiento de la presente invención puede ser el empleado convencionalmente para el contacto de gases con material catalítico. Equipos típicos de este tipo

20. para la reducción de SO_2 se describen en las patentes U.S. antes mencionadas Nos. 2.270.427; 2.388.259; 2.431.236; 3.199.955 y 3.653.833. - - - - -

Para entender mejor la operación del presente procedimiento se dan los ejemplos siguientes: - - - - -

25.

EJEMPLOS 1-3

Se llevan a cabo una serie de operaciones en un

415394



- recipiente de reacción en el que se hace reaccionar un gas que contiene dióxido de azufre a diversas concentraciones con metano en presencia de un catalizador de reducción que consiste en aluminato cálcico soportado sobre una base de
5. alúmina. El recipiente de reacción empleado es un reactor adiabático de lecho fijo con una entrada y una salida y puede tener medios para la introducción de una parte del gas de carga en una región intermedia del sistema reactor que permita un mejor control de temperatura durante la reacción
10. de reducción. El espacio vacío en el lecho de catalizador es alrededor del 40%. Se hace referencia a las siguientes tablas, Tablas I, II, III y IV, que dan datos pertinentes sobre composiciones de gas de carga, condiciones de reacción tales como tiempos de contacto, tiempos de residencia, temperaturas de entrada y salida del reactor y composición de
15. la corriente del producto gaseoso. La cantidad de azufre añadida a la reacción de reducción en los Ejemplos 1 y 3 es alrededor de 1 por ciento molar, expresado como S_8 , que consiste en una mezcla en equilibrio de azufre elemental en
20. las formas S_2 , S_6 y S_8 . A los efectos oportunos se señala que $^{\circ}C = (^{\circ}F - 32) \cdot 5/9$. - - - - -

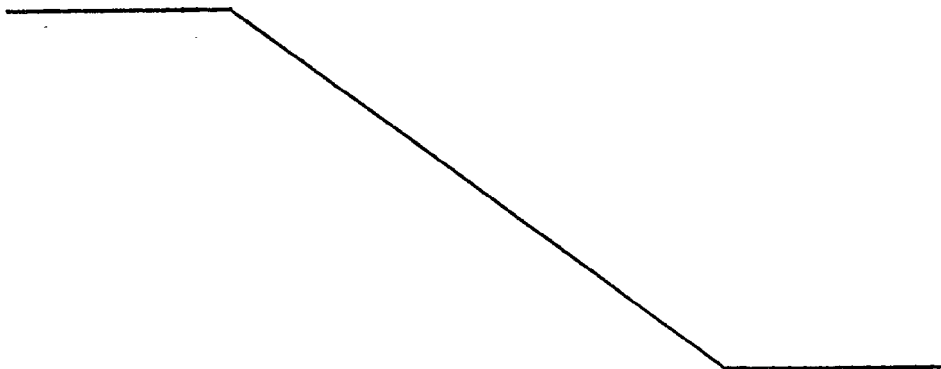


TABLA I

A. Composición del gas de Carga	Moles			C. Composición del Producto gaseoso (2)	Moles		
	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
SO ₂	57,93	9,16	57,93	SO ₂	7,34	2,66	7,19
CH ₄	30,02	4,66	30,16	CH ₄	--	0,0067	--
H ₂ O	8,28	13,73	8,28	H ₂ O	51,32	17,52	53,43
Azufre (1) como							
S ₂	3,73	3,73	--	COS	0,397	0,039	0,386
S ₆	0,02	0,02	--	CO	1,486	0,003	3,302
S ₈	0,03	0,03	--	CS ₂	0,001	0,020	0,001
Nitrógeno	--	68,75	3,77	H ₂ S	15,220	5,431	11,337
B. Condiciones de la Reacción				H ₂	1,772	0,084	3,545
Temperatura de Entrada al Reactor °F	1000°	1000°	1350°	CO ₂ (3)	28,131	4,588	26,326
Temperatura de Salida del Reactor °F	1745°	1225°	1957°	Azufre	21,374	4,383	19,509
Tiempo de Residencia Efectiva en el Reactor en el momento de utilización esencialmente completa del metano	0,55	2,5	0,85				

(1) Azufre en forma de S₂, S₆ y S₈ a 1000°F, ascendiendo a alrededor del 1 por ciento molar como S₈.

(2) Composición de la corriente de producto gaseoso en el reactor en el momento de utilización esencialmente completa del metano, es decir 0,55 (Ej. 1), 2,5 (Ej. 2), 0,85 (Ej. 3) segundos, respectivamente.

(3) Azufre en forma de S₂



TABLA II

Ejemplo 1

<u>SEG.</u>	<u>SO₂</u>	<u>CH₄</u>	<u>H₂O</u>	<u>COS</u>	<u>CO</u>	<u>CS₂</u>	<u>H₂S</u>	<u>S₂</u>	<u>H₂</u>	<u>CO₂</u>	<u>O₂</u>	<u>S₆</u>	<u>S₈</u>	<u>Temp. °F</u>
0,00000	57,93	30,0156	8,28	0,000	0,000	0,000	0,000	3,726	0,000	0,000	0,000	0,020	0,026	1000,0
0,05000	55,17	27,7457	11,65	0,201	0,000	1,090	1,169	3,475	0,002	0,979	0,000	0,004	0,002	1054,7
0,10000	48,85	24,2410	17,74	0,217	0,000	1,312	2,074	5,965	0,012	4,246	0,000	0,002	0,001	1146,9
0,15000	37,78	18,1554	27,98	0,207	0,001	1,453	3,961	10,426	0,065	10,199	0,000	0,000	0,000	1307,1
0,20000	22,90	9,8204	40,91	0,204	0,014	1,364	7,422	16,228	0,342	18,612	0,000	0,000	0,000	1525,7
0,25000	11,84	3,1829	49,11	0,286	0,263	0,883	11,738	20,039	1,097	25,401	0,000	0,000	0,000	1692,5
0,30000	8,08	0,5392	51,06	0,369	1,089	0,287	14,525	21,079	1,647	27,731	0,000	0,000	0,000	1740,8
0,35000	7,47	0,0768	51,29	0,391	1,454	0,059	15,121	21,304	1,744	28,035	0,000	0,000	0,000	1743,9
0,40000	7,35	0,0109	51,32	0,395	1,475	0,011	15,206	21,366	1,762	28,124	0,000	0,000	0,000	1745,3
0,45000	7,34	0,0015	51,32	0,397	1,486	0,003	15,218	21,372	1,772	28,129	0,000	0,000	0,000	1745,1
0,50000	7,34	0,0002	51,32	0,397	1,486	0,001	15,220	21,374	1,772	28,131	0,000	0,000	0,000	1745,2
0,55000	7,34	0,0000	51,32	0,397	1,486	0,001	15,220	21,374	1,772	28,131	0,000	0,000	0,000	1745,2
0,75000	7,34	0,0000	51,32	0,397	1,486	0,001	15,220	21,374	1,772	28,131	0,000	0,000	0,000	1745,2
1,00000	7,34	0,0000	51,32	0,397	1,486	0,001	15,220	21,374	1,772	28,131	0,000	0,000	0,000	1745,2
1,50000	7,34	0,0000	51,32	0,397	1,486	0,001	15,220	21,374	1,772	28,131	0,000	0,000	0,000	1745,2
2,00000	7,34	0,0000	51,32	0,397	1,486	0,001	15,220	21,374	1,772	28,131	0,000	0,000	0,000	1745,2

415394



TABLA III

Ejemplo 2

<u>SEG.</u>	<u>SO₂</u>	<u>CH₄</u>	<u>H₂O</u>	<u>COS</u>	<u>CO</u>	<u>CS₂</u>	<u>H₂S</u>	<u>S₂</u>	<u>H₂</u>	<u>CO₂</u>	<u>O₂</u>	<u>S₆</u>	<u>S₈</u>	<u>Temp. °F</u>
0,00000	9,16	4,6559	13,73	0,000	0,000	0,000	0,000	3,726	0,000	0,000	0,000	0,020	0,026	1000,0
0,05000	9,84	4,3685	12,36	0,009	0,000	0,279	1,943	2,280	0,003	0,000	0,000	0,002	0,001	1024,2
0,10000	9,57	4,1207	12,83	0,049	0,000	0,479	1,965	2,184	0,005	0,007	0,000	0,002	0,001	1031,3
0,15000	9,29	3,8896	13,26	0,096	0,000	0,614	2,002	2,151	0,007	0,056	0,000	0,001	0,001	1038,8
0,20000	8,98	3,6683	13,68	0,124	0,000	0,697	2,074	2,174	0,009	0,167	0,000	0,001	0,000	1046,9
0,25000	8,65	3,4515	13,96	0,137	0,000	0,745	2,170	2,237	0,011	0,322	0,000	0,001	0,000	1055,5
0,30000	8,31	3,2367	14,28	0,144	0,000	0,770	2,284	2,324	0,012	0,505	0,000	0,001	0,000	1064,5
0,35000	7,96	3,0233	14,58	0,148	0,000	0,782	2,407	2,425	0,014	0,703	0,000	0,001	0,000	1073,7
0,40000	7,60	2,8116	14,87	0,150	0,000	0,784	2,541	2,531	0,015	0,910	0,000	0,001	0,000	1083,0
0,45000	7,25	2,6024	15,15	0,151	0,000	0,781	2,679	2,641	0,017	1,122	0,000	0,001	0,000	1092,3
0,50000	6,91	2,3970	15,41	0,151	0,000	0,772	2,819	2,754	0,019	1,336	0,000	0,001	0,000	1101,6
0,55000	6,57	2,1969	15,66	0,150	0,000	0,760	2,970	2,859	0,022	1,548	0,000	0,001	0,000	1110,8
0,60000	6,24	2,0032	15,91	0,150	0,000	0,745	3,107	2,973	0,024	1,758	0,000	0,001	0,000	1119,6
0,65000	5,92	1,8176	16,13	0,149	0,000	0,727	3,253	3,077	0,027	1,963	0,000	0,000	0,000	1128,2
0,70000	5,62	1,6408	16,34	0,147	0,000	0,706	3,397	3,177	0,029	2,162	0,000	0,000	0,000	1136,5
0,75000	5,34	1,4741	16,52	0,146	0,000	0,682	3,548	3,267	0,032	2,354	0,000	0,000	0,000	1144,6



415394

TABLA III
Ejemplo 2 (cont.)

<u>SEG.</u>	<u>SO₂</u>	<u>CH₄</u>	<u>H₂O</u>	<u>COS</u>	<u>CO</u>	<u>CS₂</u>	<u>H₂S</u>	<u>S₂</u>	<u>H₂</u>	<u>CO₂</u>	<u>O₂</u>	<u>S₆</u>	<u>S₈</u>	<u>Temp. °F</u>
0,80000	5,07	1,3179	16,69	0,144	0,000	0,656	3,690	3,357	0,035	2,537	0,000	0,000	0,000	1152,1
0,85000	4,83	1,1731	16,83	0,142	0,000	0,628	3,835	3,435	0,038	2,712	0,000	0,000	0,000	1159,3
0,90000	4,60	1,0395	16,95	0,139	0,000	0,599	3,972	3,511	0,041	2,878	0,000	0,000	0,000	1160,0
0,95000	4,39	0,9173	17,07	0,137	0,001	0,568	4,101	3,584	0,044	3,033	0,000	0,000	0,000	1172,1
1,00000	4,19	0,8063	17,18	0,134	0,001	0,537	4,206	3,665	0,047	3,178	0,000	0,000	0,000	1177,6
1,25000	3,49	0,4022	17,44	0,117	0,001	0,377	4,746	3,913	0,061	3,759	0,000	0,000	0,000	1199,8
1,50000	3,09	0,1881	17,52	0,097	0,002	0,239	5,082	4,095	0,071	4,130	0,000	0,000	0,000	1212,5
1,75000	2,87	0,0844	17,52	0,078	0,002	0,139	5,276	4,215	0,077	4,352	0,000	0,000	0,000	1219,3
2,00000	2,75	0,0369	17,52	0,061	0,002	0,076	5,371	4,297	0,081	4,479	0,000	0,000	0,000	1222,7
2,25000	2,69	0,0158	17,52	0,048	0,003	0,039	5,413	4,351	0,083	4,550	0,000	0,000	0,000	1224,3
2,50000	2,66	0,0067	17,52	0,039	0,003	0,020	5,431	4,383	0,084	4,588	0,000	0,000	0,000	1225,0



415394

TABLA IV
Ejemplo 3

SEG.	SO ₂	CH ₄	H ₂ O	COS	CO	CS ₂	H ₂ S	S ₂	H ₂	CO ₂	O ₂	S ₆	S ₈	Temp. °F
0,00000	57,93	30,0156	8,28	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1350,0
0,05000	57,92	30,0085	8,29	0,000	0,000	0,002	0,003	0,002	0,002	0,005	0,000	0,000	0,000	1350,1
0,10000	57,91	30,0004	8,30	0,000	0,000	0,004	0,008	0,002	0,002	0,011	0,000	0,000	0,000	1350,3
0,15000	57,90	29,9914	8,31	0,000	0,000	0,008	0,012	0,003	0,002	0,016	0,000	0,000	0,000	1350,6
0,20000	57,88	29,9812	8,33	0,001	0,000	0,012	0,016	0,003	0,003	0,022	0,000	0,000	0,000	1350,8
0,25000	57,87	29,9694	8,35	0,002	0,000	0,016	0,020	0,005	0,003	0,028	0,000	0,000	0,000	1351,1
0,30000	57,85	29,9552	8,37	0,002	0,000	0,022	0,024	0,006	0,003	0,036	0,000	0,000	0,000	1351,4
0,35000	57,82	29,9373	8,40	0,003	0,000	0,029	0,030	0,009	0,003	0,046	0,000	0,000	0,000	1351,8
0,40000	57,79	29,9140	8,44	0,004	0,000	0,038	0,036	0,013	0,004	0,059	0,000	0,000	0,000	1352,4
0,45000	57,74	29,3816	8,50	0,006	0,000	0,049	0,046	0,021	0,004	0,079	0,000	0,000	0,000	1353,1
0,50000	57,67	29,8339	8,58	0,008	0,000	0,065	0,059	0,033	0,005	0,109	0,000	0,000	0,000	1354,2
0,55000	57,55	29,7578	8,71	0,010	0,000	0,088	0,078	0,057	0,006	0,159	0,000	0,000	0,000	1356,9
0,60000	57,34	29,6245	8,95	0,015	0,000	0,125	0,110	0,109	0,007	0,251	0,000	0,000	0,000	1359,2
0,65000	56,91	29,3632	9,41	0,022	0,000	0,187	0,165	0,230	0,009	0,443	0,000	0,000	0,000	1365,4
0,70000	55,91	28,7789	10,47	0,036	0,000	0,298	0,270	0,558	0,012	0,903	0,000	0,000	0,000	1379,2
0,75000	53,22	27,2659	13,25	0,059	0,001	0,499	0,506	1,571	0,025	2,191	0,000	0,000	0,000	1415,3

415394



TABLA IV

Ejemplo 3 (cont.)

<u>SEG.</u>	<u>SO₂</u>	<u>CH₄</u>	<u>H₂O</u>	<u>COS</u>	<u>CO</u>	<u>CS₂</u>	<u>H₂S</u>	<u>S₂</u>	<u>H₂</u>	<u>CO₂</u>	<u>O₂</u>	<u>S₆</u>	<u>S₈</u>	<u>Temp. °F</u>
0,80000	45,06	22,8036	21,34	0,090	0,005	0,824	1,271	4,930	0,092	6,293	0,000	0,000	0,000	1522,4
0,85000	7,26	0,0000	53,59	0,381	3,272	0,176	11,175	19,831	3,545	26,187	0,000	0,000	0,000	1957,7
0,90000	7,17	0,0000	53,46	0,387	3,302	0,003	11,309	19,527	3,545	26,324	0,000	0,000	0,000	1958,7
1,00000	7,19	0,0000	53,43	0,386	3,302	0,001	11,337	19,509	3,545	26,326	0,000	0,000	0,000	1958,9
1,50000	7,19	0,0000	53,43	0,386	3,302	0,001	11,337	19,509	3,545	26,326	0,000	0,000	0,000	1958,9
2,00000	7,19	0,0000	53,43	0,386	3,302	0,001	11,337	19,509	3,545	26,326	0,000	0,000	0,000	1958,9



415394

415394



En el Ejemplo 1 el gas de carga es un gas concentrado que contiene SO₂ en una proporción del 87,5% y 12,5% de agua al que se añade metano para dar una proporción molar dióxido de azufre:metano de 1,93:1. - - - - -

- 5. En el Ejemplo 2 el gas de carga tiene una concentración de SO₂ de 10 por ciento molar y la proporción molar de SO₂ a metano es 1,97:1. Como se deduce de los datos en estas Tablas la iniciación de la reacción de reducción para los Ejemplos 1 y 2 empieza a una temperatura de 1000°F y
- 10. las reacciones se completaron con tiempos de residencia efectiva de 0,55 segundos y 2,5 segundos, respectivamente, como se determinó por la utilización esencialmente completa del metano. En el Ejemplo 1 la reacción tuvo lugar suavemente hasta completarse en 0,55 segundos y la distribución del
- 15. producto gaseoso es la composición de equilibrio termodinámico a la temperatura de salida del reactor de 1745°F (aprox., 950°C). Se encontró también que puede lograrse una ligera mejoría en la utilización del metano; esto es, pueden obtenerse menos monóxido de carbono e hidrógeno residual
- 20. reducidos, cargando una parte de los reactivos sin calentar, es decir, dióxido de azufre y metano, en un punto intermedio en el lecho de catalizador. Esto reduciría la temperatura de salida del reactor y desplazaría el equilibrio hacia
- 25. concentraciones más bajas de monóxido de carbono e hidrógeno. - - - - -

Como se indicó anteriormente, el Ejemplo 2 es similar al Ejemplo 1, excepto que el gas que contiene dióxido

415394



5. de azufre contiene un 10% molar de dióxido de azufre y el tiempo de residencia efectiva para la utilización esencialmente completa del metano es 2,5 segundos. La composición del producto es excelente siendo despreciables las concentraciones de CS₂, COS, H₂ y CO. - - - - -

10. El Ejemplo 3 se presenta para demostrar los beneficios obtenidos por la presencia de azufre añadido durante la reacción de reducción. La composición de gas de entrada es esencialmente la misma que la del Ejemplo 1. En vez de una temperatura de entrada en el reactor de 1000°F la temperatura de entrada se elevó en 350° hasta 1350°F (aprox., 730°C). En ausencia de azufre añadido se encontró que era necesario elevar la temperatura de entrada en el reactor a este nivel con el fin de iniciar la reacción. Incluso a una

15. temperatura de 1350°F las reacciones son muy lentas de iniciar, consumiéndose sólo 0,18 moles de metano en los primeros 0,5 segundos (Tabla IV) y en un tiempo de contacto de alrededor de 0,8 segundos cuando la temperatura del gas alcanzó 1522°F (aprox., 827°C), la reacción llegó a completarse

20. se virtualmente de manera instantánea caracterizándose como una reacción brusca que producía un aumento de temperatura en el reactor de 435°F, esto es desde 1522°F a 1957°F (aprox., 1070°C) en 0,05 segundos. Si no se añade azufre y utilizando gases que contengan dióxido de azufre menos concentrados, es decir un contenido de SO₂ de alrededor de 1 a

25. 16 por ciento molar, la reacción de reducción tiene lugar de manera más suave que con los gases más concentrados, pero la temperatura de iniciación requerida está en el inter-

415394



valo de unos 1450º a 1500ºF (aprox., 790-815ºC). - - - - -

5. Los datos de las Tablas II, III y IV presentan un perfil de la información pertinente referente a tiempo de residencia, temperaturas, distribución de producto y composición para cada uno de los Ejemplos 1, 2 y 3. - - - - -

N O T A

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

10. 1.- Procedimiento para la reducción de dióxido de azufre a azufre elemental, por reacción de un gas que contiene dióxido de azufre y un agente reductor hidrocarbonado a temperaturas elevadas, caracterizado porque comprende efectuar la iniciación de la mencionada reacción de reducción en presencia de azufre añadido. - - - - -

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de reducción se lleva a cabo en presencia de un catalizador. - - - - -

20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el catalizador reductor es un catalizador basado en alúmina. - - - - -

415394



4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el catalizador reductor es aluminato cálcico. - - - - -

5. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de reducción se lleva a cabo a una temperatura dentro del intervalo de 850° a 2400°F (aprox., 455-1315°C). - - - - -

10. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de iniciación es desde 850° a 1150°F (aprox., 455-620°C). - - - - -

15. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente reductor hidrocarbonado se selecciona del grupo que consiste en gas natural y un hidrocarburo de bajo peso molecular de uno a cuatro átomos de carbono. - - - - -

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el hidrocarburo es metano. - - - - -

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el hidrocarburo es gas natural. - - - - -

20. 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción de dióxido de azufre a agente reductor hidrocarbonado es de alrededor de 1,33 a 6,5:1. - - - - -

kg

415394



11.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la proporción molar de dióxido de azufre a metano es de 1,33 a 2,0:1. - - - - -

5. 12.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la proporción molar de dióxido de azufre a gas natural es de 1,33 a 2,0:1. - - - - -

13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el azufre añadido está presente en cantidades entre 0,05 y 3 por ciento, expresado como S₈. - - - -

10. 14.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el azufre añadido está presente en cantidades entre 0,1 y 1,5 por ciento molar expresado como S₈. -

15. 15.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque una parte de la mezcla de carga se introduce en una parte intermedia del lecho de catalizador. - -

16.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los productos de la reacción de reducción consisten en sulfuro de hidrógeno, dióxido de azufre y azufre. - - - - -

20. 17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque la proporción molar de sulfuro de hidrógeno a SO₂ residual en la corriente de producto gaseoso es alrededor de 2:1. - - - - -

pey



415394

18.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de reducción se lleva a cabo a una temperatura dentro del intervalo de 950° a 2000°F (aprox., 510-1095°C). - - - - -

5. 19.- "PROCEDIMIENTO PARA LA REDUCCION DE DIOXIDO DE AZUFRE A AZUFRE ELEMENTAL". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintiseis hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 30 MAYO 1973
P. A. M. CURELL SUÑOL

Man. In de

pey

maf.