

477893

1er CERTIFICADO DE ADICION

cuyo privilegio se solicita para España, sus terri-
torios y plazas de soberanía, a favor de:

ALLIED CHEMICAL CORPORATION

entidad norteamericana, domiciliada en 1411
Broadway, New York, New York 10018, U.S.A., relati-
vo a:

"MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE 415.394, POR
PROCEDIMIENTO PARA LA REDUCCION DE DIOXIDO DE AZU-
FRE A AZUFRE ELEMENTAL".

=====

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

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A. nº 477.893
de fecha 10 junio 1974.

**POOR
QUALITY**

Int. Cl.: CO1B 17/02

MEMORIA DESCRIPTIVA

Antecedentes de la invención

El dióxido de azufre (SO_2) se encuentra en muchos gases industriales desprendidos en las plantas dedicadas a la tostación, fundido y senterización de minerales sulfurados, tales como calcopirita ($CuFeS_2$), piritas de hierro (FeS_2) o pirrotita (Fe_7S_8), o gases de centrales eléctricas que queman carbón o fuel 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 SO_2 en estos gases presenta no sólo un peligro para la salud por contaminación del medio ambiente, sino que ocasiona también 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 SO_2 . 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 SO_2 .

La mayor parte del trabajo de desarrollo sobre es

- te 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 han publicado una multitud de referencias sobre este particular. Por ejemplo, el procedimiento de reducción de SO_2 básico utilizando un agente reductor hidrocarbonado se describe y 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, incluyendo dióxido de carbono, agua, hidrógeno, monóxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, sulfuro de carbonilo, disulfuro de carbono y azufre, según la temperatura, los caudales 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° a 1000°C (1652° a 1832°F). Los autores indican que a temperaturas inferiores, es decir 800°C (1472°F), cantidades substanciales 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 equipo de mayor tamaño para el procedimiento para la misma cantidad de gas tra
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

tado con lo que aumenta substancialmente el coste de inversión de una planta comercial. - - - - -

Además, en las patentes U.S. 2.270.427, 2.388.259 y 2.431.236 se describe la reducción del dióxido de azufre

5. con un gas reductor hidrocarbonado, tal como metano, recuperándose cantidades valiosas de azufre en una reacción esencialmente de tres pasos. En el primer paso, para la reducción del dióxido de azufre contenido en los gases de salida de las operaciones de fusión, se hace reaccionar con metano
10. 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
15. 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 de azufre a temperaturas de unos 410° a 450°F (aprox., 210-230°C) en
20. presencia de un catalizador, tal como bauxita, para producir azufre por la bien conocida reacción de Claus. - - - - -

Asímismo, en la patente U.S. 3.199.955, se describe un sistema similar empleando tres pasos catalíticos para convertir el dióxido de azufre en azufre elemental por la

25. reducción del dióxido de azufre con un agente reductor hidrocarbonado, tal como metano, a temperaturas del orden de 1470° a 1830°F (aprox., 800-1000°C) en presencia de un cata

- lizador, 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 descrito en esta patente son esencialmente idénticos a los pasos de tratamiento 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 simple reactor puesto que un simple reactor no permitirá mantener las temperaturas por debajo del nivel deseado de 1000°C. Los autores utilizan un segundo reactor en el que 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.

- 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 elementos de equipo convencional como sea posible y con la producción de tan pocos subproductos como sea posible que requie-
- 20.
- 25.

- ran un ulterior tratamiento o reacción. Además, la reducción del dióxido de azufre utilizando un agente reductor hidrocarbónico iniciada a temperaturas desde 1400°F (aprox., 760°C) y superiores y la necesidad de controlar 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 así como los incrementos súbitos en la temperatura de reacción sin que se afecte adversamente a la actividad del catalizador. Estas elevadas temperaturas de iniciación y el aumento súbito de temperatura durante la reacción requieren también una consideración adicional en cuanto al tipo del equipo que puede emplearse y los materiales de construcción. Puesto 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 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 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 1200°F (aprox., 540-650°C). Debido a que los procedimientos de la técnica anterior requieren temperaturas de iniciación por
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

encima de 1400°F (aprox., 760°C), se ha tenido que recurrir al empleo de intercambiadores de calor del tipo de lecho de piedras o, alternativamente, a la aplicación de calor suplementario de calentadores u hornos en serie. - - - - -

5.

La presente invención

Se ha encontrado ahora que cuando hay presente una pequeña cantidad de azufre elemental a la iniciación de la reducción de un gas que contiene dióxido de azufre con un agente reductor hidrocarbonado, se reduce la temperatura requerida para la iniciación de la reacción de reducción. Esto es, en presencia de azufre durante la iniciación de la reacción de reducción, las temperaturas requeridas normalmente para iniciar la reducción de dióxido de azufre con un agente reductor hidrocarbonado, tal como metano, han resultado reducirse en por lo menos unos 50°F (aprox., 28°C) y, preferentemente en unos 100°F (aprox., 56°C), por debajo de la temperatura a la que se efectúa la iniciación de la reacción de reducción en ausencia de dicho azufre. De manera general, la temperatura de iniciación de la reacción de reducción, cuando hay presente una pequeña cantidad de azufre, ha resultado ser de unos 850° a 1300°F (aprox., 455° a 705°C). Además de la reducción de la temperatura de iniciación se ha encontrado que con la presencia de azufre durante la reacción de reducción, particularmente de gases que contengan SO₂ con una elevada concentración de dióxido de azufre, tal como un 50% o más, se permite que la reacción tenga lugar suavemente hasta la compleción, de una manera

- aceptable comercialmente, en vez de en forma de reacción su-
mamente rápida una vez se ha alcanzado la temperatura de
iniciación, en la que la conversión química del SO_2 se hace
sumamente rápida hasta llegar a ser violenta. Esto es, la
5. presencia de azufre ha resultado moderar la velocidad de as-
censo de temperatura durante la reacción de reducción den-
tro de límites deseables. Además, en presencia de azufre,
se ha hallado que la temperatura máxima alcanzada en el reac-
tor de reducción es inferior que cuando la reducción se rea-
10. liza en ausencia de azufre. Además, se ha hallado que cuan-
do la reacción se deja avanzar hasta la compleción aumenta
el rendimiento de reducción cuando hay presente azufre en la
mezcla de reacción, es decir, existen concentraciones infe-
riores de monóxido de carbono y de hidrógeno en los gases
15. producto. Además, se ha hallado que, en presencia de azufre
y a una temperatura dada de entrada, el tiempo en el que se
acaba la reacción es inferior que cuando no hay azufre pre-
sente, permitiendo así el uso de un reactor, en el que se
realiza la reacción de reducción, de un tamaño substancial-
20. mente menor que cuando no hay presente azufre. Como se ha
indicado anteriormente, al poderse iniciar la reacción de
reducción a temperaturas inferiores a las anteriormente uti-
lizadas, pueden proyectarse y utilizarse procedimientos de
reducción del dióxido de azufre atractivos comercialmente
25. que trabajan con intercambiadores de calor y materiales ca-
talíticos de tipo convencional. - - - - -

La cantidad de azufre que debe hallarse presente

- a la iniciación de la reacción de reducción del dióxido de azufre y del agente reductor hidrocarbonado puede ascender a unos 0,05 a 3 moles por ciento y, preferentemente, a unos 0,1 a 1,5 moles por ciento, expresado como S_8 , del gas de
5. carga. Si bien puede emplearse más de 3 moles por ciento, ello no proporcionaría beneficios adicionales respecto a los indicados. El azufre se halla presente en forma de vapor de azufre elemental que puede ser producido por el procedimiento y que se recicla fácilmente y puede añadirse al
10. dióxido de azufre gaseoso y/o al agente reductor hidrocarbonado. Si bien puede utilizarse el gas producto que sale del reactor, que puede contener azufre elemental, sulfuro de hidrógeno, dióxido de azufre no reaccionado y otros compuestos gaseosos de azufre, tales como sulfuro de carbonilo y
15. disulfuro de carbono, así como dióxido de carbono, vapor de agua y nitrógeno, ello no se prefiere debido a que existe un apreciable aumento del volumen de la mezcla gaseosa del gas que contiene dióxido de azufre y agente reductor que origina mayores volúmenes de gas de proceso a manipular, con
20. el aumento concomitante de las necesidades de equipo. - - -

En la operación del presente procedimiento, las temperaturas que pueden emplearse en la reducción del gas que contiene dióxido de azufre con un agente reductor hidrocarbonado estando presente azufre elemental están dentro

25. del intervalo de unos 850° a 2400° F (aprox., $455-1315^{\circ}$ C), preferentemente de unos 950° a 2000° F (aprox., $510-1095^{\circ}$ C). Preferentemente, la reacción de reducción se lleva a cabo en

- presencia de un catalizador. En una realización preferida de la presente invención el material catalítico es típicamente en forma de pequeñas bolas, piedras, grageas o gránulos. Puede utilizarse cualquiera de los catalizadores bien conocidos empleados previamente para la reducción de dióxido de azufre, tales como bauxita, alúmina, sílice, sulfato de calcio, óxidos de vanadio, aluminato cálcico y combinaciones de ellos. Como agentes reductores hidrocarbonados se prefieren los hidrocarburos normalmente 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, pueden emplearse hidrocarburos de mayor número de carbonos si bajo las condiciones de reacción están en estado gaseoso. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- 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 central térmica contienen generalmente menos del 1 y más probablemente menos
- 20.
- 25.

- del medio por ciento (1/2%) en volúmen de 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 de azufre. Existen
5. varios procedimientos de recuperación de 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 volúmen y la concentración en SO₂ puede aumentar hasta un 100% de SO₂ en volúmen, sobre una base se
10. ca. Son típicos de estos procedimientos de recuperación los denominados procedimientos "alcalinos regenerativos" en los que un agente alcalino, tal como sulfito sódico, sulfito amónico, carbonato metálico o dióxido de magnesio eliminan el SO₂ de la corriente de gas de combustión combinándose
15. químicamente con el dióxido de azufre. En un paso de regeneración 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 adsorbente de azufre, tal como carbón de leña ac
20. tivado o carbón activado adsorbe el SO₂ de la corriente gaseosa de SO₂. También hay los procedimientos denominados "orgánicos regenerativos" que difieren de los procedimientos de adsorción regenerativa alcalina en que se utiliza pa
25. ra adsorber el SO₂ un medio de adsorción 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

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 5,0 segundos.

5. A tiempos de contacto inferiores a 0,1 segundo, la conversión es incompleta. A tiempos de contacto superiores a 7 segundos el diámetro del reactor o la profundidad del lecho del reactor llegan a ser demasiado grandes para ser prácticos. - - - - -

10. 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 alcanzar la máxima conversión utilizando una cantidad de gas reductor suficiente para convertir el dióxido de azufre
15. 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 zufre 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
20. reductor empleado. Por ejemplo, si se utiliza butano, la proporción de dióxido de azufre a butano es de 4,5:1 a 6,5:1. Si el agente reductor es metano la proporción de dióxido de azufre a gas reductor debería ser de alrededor de
25. 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, utilizando

- metano como gas reductor, a proporciones iguales e inferiores a 1,33:1 y a proporciones iguales y 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
5. a 1,33:1, la corriente de producto gaseoso puede contener metano sin reaccionar y/o subproductos de metano, tales como hidrógeno y monóxido de carbono. Bajo estas condiciones se alcanza un máximo de conversión con lo que se consigue una utilización máxima del agente reductor hidrocarbonado
10. 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 simple recipiente de reducción que
15. preceda al reactor de Claus convencional para la conversión del sulfuro de hidrógeno de 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 después a un convertidor
20. 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, para proporcionar las cantidades valiosas de
25. azufre en la reacción de reducción, el azufre producto puede condensarse y entonces la cantidad deseada de azufre se vaporiza y recicla a la corriente de carga para utilización en la reacción de reducción. - - - - -

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

Para entender mejor la forma de trabajo del presente procedimiento se dan los ejemplos siguientes: - - - - -

10.

Ejemplos 1-3.

Se llevan a cabo una serie de operaciones en un 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. 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 de reducción. El espacio vacío en el lecho de catalizador es alrededor del 40%. Se hace referencia a las siguientes tablas, Tablas I, II y III, que dan datos pertinentes sobre composiciones de gas de carga, condiciones de reacción tales como composición del catalizador, tiempos de contacto, tiempos de residencia, temperaturas de entrada y salida del reactor y composición de la corriente del producto gaseoso. En las operaciones en

15.

20.

25.

las que hay presente azufre en la iniciación de la reacción de reducción, asciende a alrededor de 1 mol por ciento, expresado como S_8 , que consiste en una mezcla en equilibrio de azufre elemental en las formas S_2 , S_6 y S_8 . A los efectos oportunos se señala que $^{\circ}C = (^{\circ}F-32).5/9$. - - - - -

5.

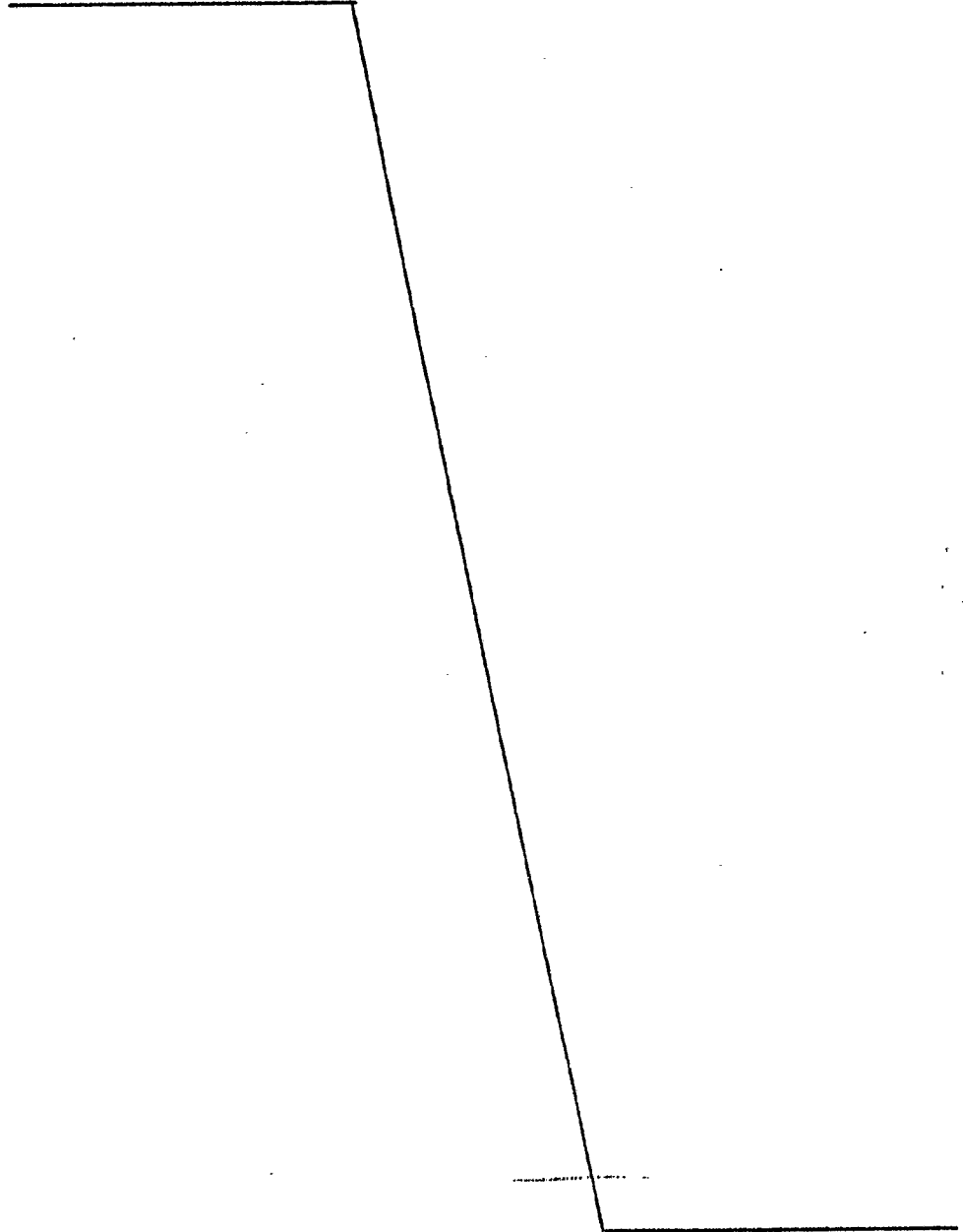


TABLA I

Ejemplo 1 - Serie 1 (con azufre presente)

	<u>Operación A</u>	<u>Operación B</u>	<u>Operación C</u>	<u>Operación D</u>
A. <u>Composición del gas de carga</u> (1)				
SO ₂	59,30	59,29	59,29	59,29
CH ₄	30,24	30,24	30,24	30,24
H ₂ O	6,59	6,59	6,59	6,59
Azufre (2) como				
S ₂	3,851	3,877	3,883	3,884
S ₆	0,006	0,002	0,001	--
S ₈	0,004	0,001	--	--
Nitrógeno	--	--	--	--
Relación SO ₂ /CH ₄	1,96	1,96	1,96	1,96
B. <u>Condiciones de reacción</u>				
Catalizador:	Alúmina activada	Alúmina activada	Alúmina activada	Alúmina activada
Temperatura de entrada al reactor, °F	1050 _±	1100 _±	1150 _±	1200 _±
Temperatura de salida del reactor, °F	1796 _±	1810 _±	1857 _±	1895 _±
Tiempo real de residencia en el reactor en el momento de la utilización substancialmente completa del metano, segundos	3,87	2,0	1,06	0,57

(1) Moles

(2) El azufre, en forma de S₂, S₆ y S₈ y a 1000°F, asciende a unos 1 mol por ciento como S₈

TABLA I

Ejemplo 1 - Serie 2 (Sin azufre presente)

<u>A. Composición del gas de carga</u>	<u>Operación E</u>	<u>Operación F</u>	<u>Operación G</u>	<u>Operación H</u>
SO ₂	61,68	61,68	61,68	61,68
CH ₄	31,46	31,46	31,46	30,46
H ₂ O	6,86	6,86	6,86	6,86
Azufre como				
S ₂	--	--	--	--
S ₆	--	--	--	--
S ₈	--	--	--	--
Nitrógeno	--	--	--	--
Relación SO ₂ /CH ₄	1,96	1,96	1,96	1,96
<u>B. Condiciones de reacción</u>				
Catalizador:	Alúmina activada	Alúmina activada	Alúmina activada	Alúmina activada
Temperatura de entrada al reactor, °F	1050 ³	1100 ³	1150 ³	1200 ³
Temperatura de salida del reactor, °F	---(3)	1820 ³	1870 ³	1904 ³
Tiempo real de residencia en el reactor en el momento de la utilización substancialmente completa del metano, segundos	---	2,80	1,54	0,87

(3) Después de 4 segundos la temperatura había alcanzado sólo 1160°F y se habían reducido sólo unos 7,9 moles por ciento del SO₂

TABLA I

Ejemplo 2

	<u>Operación A</u>	<u>Operación B</u>	<u>Operación C</u>	<u>Operación D</u>	<u>Operación E</u>
<u>A. Composición del gas de carga</u>					
SO ₂	57,51	59,84	59,84	59,84	59,84
CH ₄	30,27	31,49	31,49	31,49	31,49
H ₂ O	8,33	8,67	8,67	8,67	8,67
Azufre como					
S ₂	3,88	--	--	--	--
S ₆	--	--	--	--	--
S ₈	--	--	--	--	--
Nitrógeno	--	--	--	--	--
Relación SO ₂ /CH ₄	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90
<u>B. Condiciones de reacción</u>					
Catalizador:	Aluminato cálcico	Aluminato cálcico	Aluminato cálcico	Aluminato cálcico	Aluminato cálcico
Temperatura de entrada al reactor, °F	1200 ^ø	1200 ^ø (4)	1300 ^ø	1350 ^ø	1400 ^ø
Temperatura de salida del reactor, °F	1890 ^ø	--	1953 ^ø	1967 ^ø	2013 ^ø
Tiempo real de residencia en el reactor en el momento de la utilización substancialmente completa del metano, segundos	2,26	--	2,59	1,37	0,73

(4) Después de 5 segundos no se había iniciado la reacción

TABLA I

Ejemplo 3

<u>A. Composición del gas de carga</u>	<u>Operación A</u>	<u>Operación B</u>	<u>Operación C</u>	<u>Operación D</u>
SO ₂	9,95	9,95	9,95	9,95
CH ₄	5,45	5,45	5,45	5,45
H ₂ O	14,59	14,59	14,59	14,59
Azufre como				
S ₂	3,89	--	--	--
S ₆	--	--	--	--
S ₈	--	--	--	--
Nitrógeno	66,12	70,01	70,01	70,01
Relación SO ₂ /CH ₄	1,83	1,83	1,83	1,83
<u>B. Condiciones de reacción</u>				
Catalizador:	Aluminato cálcico	Aluminato cálcico	Aluminato cálcico	Aluminato cálcico
Temperatura de entrada al reactor, °F	1200 ^a	1400 ^a (5)	1450 ^a	1500 ^a
Temperatura de salida del reactor, °F	1444 ^a	--	1648 ^a	1690 ^a
Tiempo real de residencia en el reactor en el momento de la utilización substancialmente completa del metano, segundos	4,8	--	2,12	1,26

(5) Después de 5 segundos no se había iniciado la reacción

TABLA II

Ejemplo 1 - Serie 1 (Con azufre presente)

Composición del gas producto (1)	Operación A	Operación B	Operación C	Operación D
SO ₂	7,59	7,84	7,72	7,74
CH ₄	--	--	--	--
H ₂ O	50,86	51,16	51,14	51,20
COS	0,415	0,393	0,404	0,470
CO	0,913	1,74	1,481	1,527
CS ₂	0,001	0,001	0,001	0,002
H ₂ S	14,06	13,55	13,32	13,02
H ₂	2,16	2,36	2,61	2,84
CO ₂	28,91	28,10	28,35	28,24
Azufre (2)	22,48	22,63	22,79	22,90

(1) Composición (porcentaje molar) de la corriente de gas producto en el reactor en el momento de la utilización substancialmente completa del metano

(2) Azufre en forma de S₂

TABLA II

Ejemplo 1 - Serie 2 (Sin azufre presente)

<u>Composición del gas producto (1)</u>	<u>Operación E (3)</u>	<u>Operación F</u>	<u>Operación G</u>	<u>Operación H</u>
SO ₂	53,72	7,69	7,55	7,63
CH ₄	27,22	--	--	--
H ₂ O	14,37	54,11	54,04	54,13
COS	0,021	0,380	0,424	0,461
CO	0,001	1,809	1,402	1,612
CS ₂	0,016	0,001	0,001	0,001
H ₂ S	0,948	13,138	12,93	12,62
H ₂	0,006	2,53	2,81	3,03
CO ₂	4,20	29,27	29,63	29,39
Azufre (2)	3,48	22,22	20,38	20,46

(1) Composición de la corriente de gas producto en el reactor en el momento de la utilización substancialmente completa del metano

(2) Azufre en forma de S₂

(3) Composición del gas producto después de 4 segundos

TABLA II

Ejemplo 2

<u>Composición del gas producto (1)</u>	<u>Operación A</u>	<u>Operación B (4)</u>	<u>Operación C</u>	<u>Operación D</u>	<u>Operación E</u>
SO ₂	6,62	59,84	6,70	7,00	6,95
CH ₄	--	31,49	--	--	--
H ₂ O	51,87	--	55,06	55,30	55,16
COS	0,440	--	0,407	0,397	0,402
CO	1,85	--	2,70	3,54	3,29
CS ₂	0,002	--	0,001	0,001	0,001
H ₂ S	13,94	--	12,75	12,24	12,00
H ₂	3,06	--	3,84	4,11	4,50
CO ₂	27,98	--	28,39	27,55	27,80
Azufre (2)	22,14	--	19,99	20,10	20,24

(1) Composición de la corriente de gas producto en el reactor en el momento de la utilización substancialmente completa del metano

(2) Azufre en forma de S₂

(4) Sin reacción después de 5 segundos

TABLA II

Ejemplo 3

<u>Composición del gas producto (1)</u>	<u>Operación A</u>	<u>Operación B (5)</u>	<u>Operación C</u>	<u>Operación D</u>
SO ₂	1,99	9,95	1,26	1,28
CH ₄	--	5,4563	--	--
H ₂ O	19,68	--	21,26	21,27
COS	0,042	--	0,035	0,036
CO	0,045	--	0,174	0,222
CS ₂	0,000	--	0,000	0,000
H ₂ S	5,51	--	3,47	3,35
H ₂	0,311	--	0,768	0,884
CO ₂	5,37	--	5,25	5,20
Azufre (2)	5,09	--	2,59	2,64

(1) Composición de la corriente de gas producto en el reactor en el momento de la utilización substancialmente completa del metano

(2) Azufre en forma de S₂

(5) Sin reacción después de 5 segundos

TABLA III

Ejemplo 1	Perfil de temperaturas (°F) seg.				Tiempo de perma- nencia, seg.-uti- lización comple- ta del metano	Observaciones	
	Inicia- ción	0,5	1,0	1,5			Final
Serie 1 - Operación A (1)	1050	1064	1076	1091	1796	3,87	Si bien la reacción avanza suavemente has- ta la compleción sin aumento brusco de tem- peratura, el ascenso de temperatura dentro del primer 0,5 segundo fue sólo de 14°F lo que no se considera adecuado para una ope- ración comercial.
Serie 1 - Operación B (1)	1100	1125	1156	1218	1810	2,0	Cada una de estas reacciones avanza suave- mente hasta la compleción sin aumento brus- co de temperatura. La distribución de pro- ductos en el momento de la utilización com- pleta del metano es buena, es decir que existen cantidades relativamente pequeñas de sulfuro de carbonilo, disulfuro de car- bono, monóxido de carbono e hidrógeno.
Serie 1 - Operación C (1)	1150	1209	1407	-	1857	1,06	
Serie 1 - Operación D (1)	1200	1387	-	-	1895	0,57	

(1) La mezcla de reacción contiene unos 1 mol por ciento de azufre,
expresado como S₈.

TABLA III

<u>Ejemplo</u>	<u>Perfil de temperaturas (°F), seg.</u>					<u>Observaciones</u>
	<u>Inicia- ción</u>	<u>0,5</u>	<u>1,0</u>	<u>1,5</u>	<u>Final</u>	
Serie 2 - Operación E(2)	1050	1064	1065	1074	1160	Después de 4 segundos habfan reaccionado sólo 7,86 moles por ciento de SO ₂ y la temperatura del reactor sólo habfa alcanzado 1160°F.
Serie 2 - Operación F(2)	1100	1114	1131	1156	1844	Durante el primer 0,5 segundo la temperatura sólo ascendió 14°F y durante el primer segundo sólo 31°F, lo que es totalmente inadecuado para soportar un proceso comercial.
Serie 2 - Operación G(2)	1150	1177	1224	1457	1871	Después de la iniciación a 1150°F la reacción avanzó suavemente hasta la compleción, pero el tiempo para la utilización completa del metano fue de 1,54 segundos.
Serie 2 - Operación H(2)	1200	1265	-	-	1904	Después de la iniciación a 1200°F, la reacción avanzó suavemente hasta la completa- ción pero el tiempo para la utilización completa del metano fue de 0,87 segundos.

(2) Sin adición de azufre a la mezcla de reacción.

TABLA III

Ejemplo	Perfil de temperaturas (°F), seg.					Tiempo de permanencia, seg.-utilización completa del metano	Observaciones
	Iniciación	0,5	1,0	1,5	Final		
2-A(1)	1200	1222	1247	1290	1890	2,26	La reacción avanza suavemente hasta la compleción sin aumento brusco de temperatura.
2-B(2)	--	--	--	--	--	--	Después de 5 segundos no existe inicio de la reacción de reducción a 1200°F en ausencia de adición de azufre a la mezcla de reacción.
2-C(2)	1300	1301	1305	1318	1953	2,59	(a) En los primeros 1,5 segundos el ascenso de temperatura es sólo de 18° (b) El ascenso de temperatura entre 2,5 segundos (1531°F) y 2,59 segundos (1953°F) es de 421°F, dentro de este período de 0,09 segundos.
2-D(2)	1350	1357	1399	--	1967	1,37	(a) En el primer 0,5 segundo el ascenso de temperatura es sólo de 7°F; (b) El ascenso de temperatura entre 1,3 (1568°F) y 1,37 segundos (1967°F) es de 399°F, dentro de este período de 0,07 segundos.

(1) La mezcla de reacción contiene unos 1 mol por ciento de azufre, expresado como S₈.

(2) Sin azufre presente en la iniciación de la reacción de reducción.

TABLA III

Ejemplo	Perfil de temperaturas (°F), seg.					Tiempo de perma- nencia, seg.-uti- lización comple- ta del metano	Observaciones
	Inicia- ción	0,5	1,0	1,5	Final		
2-E(2)	1400	1443	--	--	2013	0,73	Si bien la reacción se inicia satisfactoria- mente a 1400°F, entre 0,7 segundos (1659°F) y 0,73 segundos (2013°F) existe un ascenso de 354°F de temperatura en este período de 0,03 segundos.
3-A(1)	1200	1227	1238	1253	1444	4,8	La reacción avanza suavemente hasta la com- pleción sin aumento brusco de temperatura. Después de 5 segundos no existe iniciación de la reacción de reducción a 1400°F en au- sencia de adición de azufre a la mezcla de reacción.
3-B(2)	--	--	--	--	--	--	En el primer segundo existe un ascenso de temperatura de sólo 10°F lo que hace que la iniciación a 1450°F no sea comercialmente práctico debido a las pérdidas térmicas en el equipo comercial.
3-C(2)	1450	1451	1460	1515	1648	2,12	Aunque la reacción avanza suavemente a la temperatura de iniciación de 1500°F, el ré- gimen inicial del ascenso de temperatura (10°F en 0,5 segundos) no es comercialmen- te práctico.
3-D(2)	1500	1510	1638	--	1690	1,26	

(1) La mezcla de reacción contiene unos 1 mol por ciento de azufre, expresado como S₈.

(2) Sin azufre presente al inicio de la reacción de reducción.

En el Ejemplo 1, el gas de carga es un gas concen-
trado que contiene SO_2 en una proporción de unos 90 moles
por ciento de dióxido de azufre y 10 moles por ciento de
agua al que se añade metano para dar una proporción molar
de dióxido de azufre:metano de 1,96:1. Se emplea un catali-
zador de alúmina activada. Comparando las Operaciones de
la Serie 1 y de la Serie 2 del Ejemplo 1, puede verse que
la iniciación de la reacción de reducción en la que hay azu-
fre presente en la mezcla de reacción es de por lo menos
50°F (aprox., 28°C) inferior (Serie 1 - Operación B) a la
iniciación de la reacción de reducción realizada en ausen-
cia de azufre (Serie 2 - Operación G). Además, las reaccio-
nes de reducción iniciadas a una temperatura dada en pre-
sencia de azufre (Serie 1) se acabaron en un tiempo infe-
rior que las reacciones iniciadas a la misma temperatura
pero que no tenían adición de azufre. Por ejemplo, en la
Serie 1 - Operación B, a una temperatura de iniciación de
1100°F (aprox., 595°C) la utilización completa del metano
se logró en 2 segundos, mientras que en la Serie 2 - Opera-
ción F, la utilización completa del metano se logró en 2,8
segundos. Esto permitiría una reducción del tamaño del reac-
tor en un 27%, aproximadamente, cuando hay presente azufre
en la mezcla gaseosa de reacción, cuyo inicio es a 1100°F
(aprox., 595°C). A una temperatura de inicio de 1200°F
(aprox., 650°C) (Serie 1 - Operación D respecto a Serie 2
- Operación H) la reducción del tamaño del reactor ascende-
ría a unos 34%. - - - - -

En el Ejemplo 2, el gas de carga tiene una concen-

tración de SO_2 de unos 87,3 moles por ciento y unos 12,7 moles por ciento de agua y la proporción molar de SO_2 a metano es 1,90:1. Se emplea un catalizador de aluminato cálcico. - - - - -

5. Como puede verse de los datos de estas Tablas, la iniciación de la reacción de reducción en la Operación 2 - A del Ejemplo 2 tiene lugar satisfactoriamente a 1200°F (aprox., 650°C), mientras que operaciones comparables (Operaciones 2-B, 2-C y 2-D), realizadas en ausencia de azufre y a temperaturas de iniciación tan altas como de 1350°F (aprox., 730°C) no se inician satisfactoriamente. En ausencia de azufre se halló que era necesario elevar la temperatura de entrada al reactor a 1400°F (aprox., 760°C) (Operación 2-E) a fin de iniciar satisfactoriamente la reacción.
10. Incluso a una temperatura de iniciación de 1400°F (aprox., 760°C) (Operación 2-E) realizada en ausencia de azufre, en período de entre 0,700 segundo y 0,726 segundo (diferencia de sólo 0,026 segundo) la temperatura ascendió en 380°F (aprox., 209°C) que es equivalente a un ascenso de temperatura de 14.600°F (aprox., 8100°C) por segundo. En comparación con ello, en la Operación 2-A en el período de entre 2,201 segundos y 2,250 segundos (diferencia de 0,049 segundos) la temperatura ascendió en 299°F (aprox., 167°C) que es equivalente a un ascenso de temperatura de 6000°F (aprox., 3330°C) por segundo, inferior a la mitad de la velocidad de ascenso de la temperatura de la Operación 2-E.
15. Además, puede verse de la comparación de los datos de las
- 20.
- 25.

- Operación 2-A y 2-E que la temperatura final cuando se logra la utilización completa del metano es de unos 2013°F (aprox., 1100°C) para la Operación 2-E y sólo de unos 1890°F (aprox., 1032°C) para la Operación 2-A. Esto es un factor importante dado que la diferencia de los materiales de construcción necesarios a estas altas temperaturas puede hacer que un proceso sea económicamente irrealizable y es preferible evitar las temperaturas de reacción más altas cuando esto es posible. Además, si la iniciación de la reacción de reducción se realiza a 1300°F (aprox., 705°C), la presencia de azufre en la mezcla de reacción al inicio permitirá una reducción del tamaño del reactor de unos 70%.
- 5.
- 10.

- En el Ejemplo 3, se emplea una corriente de gas de dióxido de azufre débil y contiene unos 11 moles por ciento de dióxido de azufre y 16,1 moles por ciento de agua a los que se añade metano para dar una relación molar de óxido de azufre:metano de unos 1,83:1. Se emplea un catalizador de aluminato cálcico. Si no hay azufre presente a la iniciación de la reducción y utilizando los gases que contienen dióxido de azufre menos concentrados, la reacción de reducción avanza más suavemente que con los gases más concentrados pero las temperaturas satisfactorias de iniciación son del orden de unos 1450° (aprox., 788°C) a 1500°F (aprox., 816°C) (Operaciones 3-C y D), mientras que con el azufre presente la iniciación tiene lugar muy suavemente a unos 1200°F (aprox., 650°C) (Operación 3-A).
- 15.
- 20.
- 25.

En los Ejemplos 1, 2 y 3, las reacciones avanzan

suavemente hasta la compleción realizadas en presencia de azufre y la distribución de gases producto (Tabla II) es la del momento de la utilización substancialmente completa del metano. Cuando hay presente azufre en la iniciación de la reacción de reducción del dióxido de azufre con un agente reductor hidrocarbonado, se reduce la temperatura de iniciación del reactivo de reducción, se reduce la temperatura máxima del reactor y cuando se permite que la reacción avance hasta la compleción se mejora el rendimiento de reducción lo que origina concentraciones inferiores de monóxido de carbono y de hidrógeno en los gases producto. - - - - -

Además de una reducción de la temperatura de iniciación empleando azufre, se ha hallado también una ligera mejora de la utilización del metano, esto es, puede lograrse un menor contenido residual de monóxido de carbono y de hidrógeno por carga de una porción de los reactivos no calentados, es decir dióxido de azufre y metano, en un punto intermedio del lecho de catalizador. Esto reduce la temperatura de salida del reactor y desplaza el equilibrio hacia concentraciones inferiores de monóxido de carbono e hidrógeno. - - - - -

N O T A

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

REIVINDICACIONES

- 1.- Mejoras en el objeto de la patente 415.394, por "Procedimiento para la reducci3n de di3xido de azufre a azufre elemental", y, m3s particularmente en la reducci3n de di3xido de azufre en azufre elemental por reacci3n de
5. una mezcla gaseosa de un gas que contiene di3xido de azufre y un agente reductor hidrocarbonado a temperaturas elevadas, caracterizadas por efectuar la iniciaci3n de la mencionada reacci3n de reducci3n en presencia de 0,05 a 3 moles por ciento de vapor de azufre elemental, expresado como S₈, no aumentando apreciablemente el volumen de la mezcla del gas que contiene di3xido de azufre y del agente reductor hidrocarbonado en presencia de dicho azufre elemental, y porque la reducci3n se realiza a temperaturas del
10. orden de 850 a 2400°F (aprox., 454 a 1316°C). - - - - -
- 15.

2.- Mejoras seg3n la reivindicaci3n 1, caracterizadas porque la reacci3n de reducci3n se realiza en presencia de un catalizador. - - - - -

- 3.- Mejoras seg3n la reivindicaci3n 2, caracterizadas porque el catalizador de reducci3n es un catalizador basado en al3mina. - - - - -
- 20.

4.- Mejoras seg3n la reivindicaci3n 2, caracterizada porque el catalizador de reducci3n es aluminato c3lci co. - - - - -

25. 5.- Mejoras seg3n la reivindicaci3n 1, caracteri-

zadas porque la temperatura de iniciación de la reacción de reducción es de por lo menos 50°F (aprox., 28°C) inferior a la temperatura a la que se efectúa la iniciación de dicha reacción de reducción en ausencia de dicho azufre. - - - - -

5.

6.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la iniciación de la reacción de reducción se realiza a una temperatura de 850 a 1300°F (aprox., 454 a 704°C). - - - - -

10.

7.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el agente reductor hidrocarbonado se elige del grupo formado por gas natural y un hidrocarburo de peso molecular inferior de 1 a 4 átomos de carbono. - - - - -

15.

8.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el hidrocarburo es metano. - - - - -

9.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el hidrocarburo es gas natural. - - - - -

20.

10.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la relación molar de dióxido de azufre a gas reductor hidrocarbonado es de unos 1,33 a 6,5:1. - - - - -

11.- Mejoras según la reivindicación 8, caracterizadas porque la relación molar de dióxido de azufre a metano es de 1,33 a 2,0:1. - - - - -

12.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el gas que contiene dióxido de azufre contiene más de 50% en volumen de dióxido de azufre. - - - - -

5. 13.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el azufre elemental se halla presente en cantidades de entre 0,1 y 1,5 moles por ciento, expresado como S₈. - - - - -

10. 14.- Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque una porción de la mezcla de carga se introduce en una parte intermedia del lecho de catalizador. - - -

15. 15.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la reacción de reducción se realiza bajo condiciones tales que los productos de la reacción de reducción están compuestos substancialmente por sulfuro de hidrógeno, dióxido de azufre y azufre. - - - - -

20. 16.- Mejoras según la reivindicación 15, caracterizadas porque la reacción de reducción se realiza bajo condiciones tales que la relación molar de sulfuro de hidrógeno a SO₂ residual en la corriente de gas producto es de unos 2:1. - - - - -

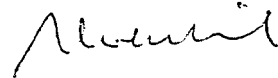
17.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la reacción de reducción se realiza a una temperatura dentro del orden de 950° a 2000°F (aprox., 510 a 1093°C). - - - - -

18.- "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE 415.394,
POR PROCEDIMIENTO PARA LA REDUCCION DE DIOXIDO DE AZUFRE
A AZUFRE ELEMENTAL". - - - - -

5. Todo ello conforme se describe y reivindica en la
presente memoria que consta de treinta y cinco hojas folia-
das y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 14 DIC. 1974

P. A. M. CURELL SUÑOL



mcm.