

130510

Caso 1712.

Patente Española

INVENCIÓN

MEMORIA

130510

descriptiva sobre: " Un procedimiento para la recuperación del
bióxido de azufre".

POR

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES, LIMITED.

DE

LONDRES,

(INGLATERRA).

PATENTE DE INVENCION.
=====CASO 1712.
=====*Memoria descriptiva**sobre*

"Un procedimiento para la recuperación del bióxido
"de azufre".

=====

SOLICITANTES: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,
residentes en Imperial Chemical House,
Millbank, Londres, Inglaterra.

=====

- El presente invento se relaciona con aquella clase de procedimientos en que los gases que contienen bióxido de azufre en escaso grado de concentración, por ejemplo, gases derivados de la calcinación de minerales sulfurados, son tratados con un disolvente apropiado del cual el bióxido de azufre es luego expulsado, mediante aplicación de calor, o reducción de presión, o de ambos modos, volviéndose a emplear el disolvente regenerado para disolver ulteriores cantidades de bióxido de azufre. A esta clase de procedimientos habremos de referirnos más adelante como procedimientos de absorción y regeneración para la recuperación del SO_2 .

- Ya ha sido propuesta antes de ahora la idea de emplear diversos disolventes no acuosos con dicho



- objeto, pero semejantes disolventes son costosos en su empleo, siendo difícil el evitar pérdidas. Asimismo, se ha propuesto por otros autores el emplear agua como disolvente, pero en este caso la solubilidad es demasiado
20. pequeña para conseguir un resultado económico, siendo preciso poner en circulación y calentar grandes volúmenes de agua. Los recurrentes han descubierto que se pueden lograr excelentes disolventes para la realización práctica del antedicho procedimiento, mediante el empleo de
25. soluciones acuosas que contengan una o más sales de ácidos materialmente no volátiles, cuyas constantes de disociación oscilen entre 1×10^{-2} y 1×10^{-5} , medidas en una dilución de 40 litros por molécula de gramo y a una temperatura de 25° C. Al absorberse bióxido de azufre
30. con la consiguiente generación de ácido sulfuroso en disolución, se produce una doble descomposición y se establece un equilibrio entre la sal del ácido no volátil y el ácido sulfuroso por una parte y un sulfito o bisulfito y el ácido libre no volátil por otra parte. Si el ácido
35. no volátil es elegido con el debido acierto habida cuenta de su constante de disociación, esta doble descomposición, avanzará lo suficiente en la dirección de sulfito o bisulfito y de ácido libre para que puedan ser absorbidas considerables cantidades de bióxido de
40. azufre en la solución. Ahora bien, al calentarse esta solución, se expulsa de ella gas de bióxido de azufre, perturbándose así el equilibrio, y siempre y cuando que el ácido empleado no sea volátil a la temperatura de regeneración, se podrá recuperar prácticamente la totalidad
45. del bióxido de azufre.

Como ácidos no volátiles muy indicados para la consecución de la finalidad de este invento, citaremos el ácido láctico, el ácido glicocólico, el ácido cítrico o el ácido ortofosfórico, cuyas primeras constantes de

50. disociación, (medidas en una dilución de 40 litros por



- gm. molécula y a una temperatura de 25°C) son 1.4×10^{-4} , 1.5×10^{-4} , 1×10^{-3} y 1×10^{-2} , respectivamente. Tratándose del ácido ortofosfórico es preferible que las cantidades de ácido y de sal básica empleadas, guarden tales proporciones que produzcan una sal que tenga la fórmula general MH_2PO_4 . El radical básico podrá ser un álcali o un metal terroso alcalino o amoniaco o cualquier otra base que no dé lugar a precipitación indeseable. De una manera general, cuando la absorción es llevada a cabo
55. en un "scrubber" ordinario, es preferible seleccionar una sal de un metal que sea soluble y que forme sulfitos y bisulfitos solubles, si bien puede emplearse una sal insoluble como suspensión en el caso de utilizarse un scrubber apropiado al efecto. Para una sal cualquiera
60. apropiada la cantidad de SO_2 que puede ser absorbida es grosso modo proporcional con la cantidad de sal que puede disolverse o mantenerse en suspensión. Así, pues, la eficacia del procedimiento, podrá ser mejorada empleando una solución de dos o más sales, por ejemplo, NaH_2PO_4
65. más $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ y esta solución se podrá mejorar todavía más añadiéndole un compuesto tal como MgHPO_4 que se mantiene en suspensión. Las sales mezcladas no precisan ser derivadas del mismo ácido o radicales básicos, pudiéndose emplear, por ejemplo, citrato de sodio
70. mezclado con fosfato de mono-amonio.
- 75.

- Al ser empleado el procedimiento con arreglo a este invento para el tratamiento de gases que contengan oxígeno libre, cierta cantidad del bióxido de azufre en solución, se oxidará al estado de ácido sulfúrico, y por consiguiente, la solución se irá enriqueciendo progresivamente en ácido sulfúrico. Como quiera que el ácido sulfúrico es un ácido de mucha mayor fuerza que el ácido sulfuroso, una proporción creciente de las sales que responden a la absorción de SO_2 , quedarán
80. inservibles para este objeto, lo cual restará considerable
- 85.



- eficacia al procedimiento de absorción. Con el fin de mantener la eficacia del procedimiento, la concentración del ácido sulfúrico deberá mantenerse baja, por ejemplo, purgando de vez en cuando una parte de la solución
90. circulante y reponiéndola con solución nueva o de refresco que no contenga ácido sulfúrico. Como variante, la solución o líquido circulante o una parte de él podrá ser tratada para eliminar de ella el ácido sulfúrico de una manera cualquiera conveniente.
95. Las sales de los ácidos no volátiles deberán ser seleccionadas, teniendo en cuenta el grado de concentración del bióxido de azufre en el gas sometido a tratamiento. Es evidente que, al ser tratado un gas débilmente concentrado en bióxido de azufre, la concentración de equilibrio del
100. bióxido de azufre que se disuelve físicamente en el absorbente, será pequeña en proporción y, por lo tanto con el fin de obtener una apreciable cantidad de bióxido de azufre disuelto en una determinada cantidad de licor o solución, ésta deberá ser de naturaleza menos ácida
105. relativamente. Dicho de otro modo, al tratar gases débiles en bióxido de azufre, se deberá emplear una sal de un ácido relativamente débil, cual el citrato de sodio, por ejemplo, al paso que cuando se traten gases ricos en bióxido de azufre, se deberá emplear una sal de un ácido
110. de mayor fuerza, como por ejemplo, el fosfato de amonio. Como variante, se podrán emplear mezclas de sales de ácidos relativamente flojos y relativamente de fuerte concentración, pudiéndose graduar la relación o proporción de las sales con arreglo a la fuerza de concentración del
115. bióxido de azufre.

EJEMPLO 1.

- Una solución conteniendo 15 gms. de citrato de sodio ($C_6O_4H_5Na_3 \cdot 5\frac{1}{2} H_2O$) en 250 c.c. de solución fué empleada en un burbujador para lavar una mezcla gaseosa
120. que contenía 10 por 100 de bióxido de azufre y 90 por 100



de aire. Al ser completa la absorción se comprobó que la solución había absorbido 7 gramos de bióxido de azufre por cada 100 c.c. de solución. La solución así obtenida fué regenerada calentándola a su punto de ebullición y de esta manera pudo recuperarse de la solución gas de bióxido de azufre concentrado, ascendiendo en total a 5 gms. de bióxido de azufre por cada 100 c.c. de solución regenerada.

EJEMPLO 2.

130. Un gas que contenía 10 por 100 de bióxido de azufre fué lavado en una solución acuosa que contenía 25 gms. de fosfato de mono-amonio por cada 100 c.c. de cuya manera se absorbieron 5.5 gms. de ^{bi}óxido de azufre por cada 100 c.c de solución. La solución fué luego calentada recuperándose la totalidad del bióxido de azufre absorbido.

Este experimento fué repetido empleando una solución que contenía, además del fosfato de mono-amonio, próximamente unos 15 gms. de citrato de sodio y en este caso se absorbieron 9.5 gms. de bióxido de azufre, recuperándose 9 gms. con calentamiento en análogas condiciones.

EJEMPLO 3.

1000 metros cúbicos por hora de un gas de fundición limpio y enfriado que contenía 5 por 100 en volumen de bióxido de azufre fueron lavados en una torre scrubber en contracorriente con 2 metros cúbicos por hora de una solución acuosa que contenía 30 gms. de fosfato monosódico y 10 gramos de citrato de sodio por 100 c.c. Esta solución fué obtenida de la fase de regeneración en un ciclo anterior de trabajo, y contenía, además, alrededor de 1 por 100 de bióxido de azufre en forma de sulfito.

El calor de solución del SO_2 determinó un notable aumento de temperatura de la solución. Para contrarrestar



este efecto, una parte del líquido efluente se dejó enfriar y fué devuelto a un punto situado próximamente a la mitad de la altura de la torre. El licor efluente contenía aproximadamente 6.5 gms. de bióxido de azufre 160. por 100 c.c., al paso que el gas lavado solo contenía 0.1 por 100 de SO_2 en volumen.

El líquido o solución que contenía el SO_2 disuelto fué luego calentado previamente a una temperatura de 85 a 90° C e introducido por una segunda torre 165. scrubber de arriba abajo, torre que tenía en su base o fondo un serpentín de vapor para calentar la solución a su punto de ebullición, siendo desalojado el SO_2 disuelto, por la corriente de vapor ascendente.

La solución regenerada caliente que salió 170. por la base de la torre de regeneración se utilizó primeramente para calentar de antemano el líquido entrante frío, después de lo cual se volvió a enfriar con agua y enviado de nuevo a la parte alta de la torre scrubber.

La mezcla de SO_2 y de vapor que salió de la 175. parte superior de la torre de regeneración fué enfriada obteniéndose bióxido de azufre materialmente puro a razón de 49 metros cúbicos por hora aproximadamente, calculados como gas seco.

De vez en cuando se dejó enfriar una parte del 180. líquido de lavado y sometido a tratamiento para la eliminación del ácido sulfúrico. Al sistema circulatorio se añadió agua en la medida que hizo falta, a fin de compensar el agua perdida como vapor en el curso de la regeneración.

185.

N O T A.

Habiendo ya descrito ampliamente la naturaleza del invento, así como la manera de llevarlo a la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente descritas son susceptibles de ligeras modificaciones de 190. detalle, sin que se altere el principio fundamental del



invento y lo que constituye su esencia y por lo que se solicita patente de invención por veinte años en España, es por: "Un procedimiento para la recuperación del bióxido de azufre"; caracterizándose por lo siguiente:

195. 1ª.= Un procedimiento de regeneración del bióxido de azufre por absorción regeneradora, en el que se emplea un disolvente consistente en una solución acuosa que contenga una o más sales de ácidos no volátiles, cuyas constantes de disociación oscilen entre 1×10^{-2} y 1×10^{-5} , medidas en una dilución de 40 litros por gm molécula a una temperatura de 25º C.
200. 2ª.= Un procedimiento de regeneración y recuperación con arreglo a la reivindicación 1ª, en el que los radicales básicos de las sales son un álcali o metales alcalino-terrosos o amonio.
205. 3ª.= Un procedimiento de regeneración y recuperación con arreglo a las reivindicaciones 1ª y 2ª, en el que se emplean por lo menos dos sales que son derivadas de ácidos y de radicales básicos diferentes.
210. 4ª.= Un procedimiento de regeneración y recuperación con arreglo a las reivindicaciones 1ª, 2ª y 3ª, en el que una o más de las sales es derivada de ácidos orgánicos débiles o flojos, tales como el ácido láctico, el ácido glicocólico o el ácido cítrico.
215. 5ª.= Un procedimiento de regeneración y recuperación con arreglo a las reivindicaciones 1ª, 2ª, 3ª y 4ª, en el que una o más de las sales es un fosfato.
220. 6ª.= Un procedimiento de regeneración y recuperación con arreglo a la reivindicación 5ª, en el que la solución acuosa contiene un fosfato soluble y citrato de sodio.
225. 7ª.= Un procedimiento de regeneración y recuperación con arreglo a una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a la 6ª, en el que la solución acuosa contiene sales de ácidos relativamente flojos y relativamente



fuertes y no volátiles.

82.= Un procedimiento de regeneración y recuperación con arreglo a una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a la 7ª, en el que la solución
230. es empleada en un ciclo, siendo controlada la concentración de ácido sulfúrico en la solución.

92.= Un procedimiento de regeneración y recuperación del bióxido de azufre por absorción, según queda substancialmente descrito con referencia a cada
235. uno de los ejemplos que anteceden.

"Un procedimiento para la recuperación del bióxido de azufre"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de ocho hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 3 de Mayo de 1933.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

P.P.