

197518

21A



PATENTE DE INVENCION

Ludw. O.Z. 15.928.

197518

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la obtención de gases ricos en
"bióxido de azufre aptos para su transformación en
"ácido sulfúrico".

=====

SOLICITANTES: BADISCHE ANILIN-& SODA-FABRIK
(I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
"in Auflösung"), domiciliados en
Ludwigshafen a/Rhein, Alemania.

=====

Hemos descubierto que, mediante tueste de
pirita y simultáneo desdoblamiento térmico de ácido sulfúri-
co o de líquidos que lo contienen, por ejemplo, de ácido
sulfúrico recuperado de cualquier concentración, así como

5. de ácidos recuperados que contienen resina de ácido, lejías recuperadas que contienen sulfato, tales como lejías mordientes y análogos, se pueden obtener gases de tueste ricos en bióxido de azufre que permiten de una manera ventajosa su transformación en ácido sulfúrico concentrado
10. u óleum, si se introducen las masas que contienen ácido

1975 18



15. sulfúrico en una capa compuesta en su mayor parte de pirita ámpliamente calcinada, capa que se mantiene en movimiento de remolino ascendente y descendente debido al paso desde abajo hacia arriba , de gases que contienen oxígeno, y en la que se introduce continúa o periódicamente pirita y de la que se extraen cantidades correspondientes de material tostado y/o polvo volátil, sirviendo el calor excesivo del tueste, innecesario para el mantenimiento de la temperatura de tueste, enteramente o en parte, para la realización
20. de la reacción endotérmica de desdoblamiento, manteniéndose así, y eventualmente por medio de medidas adicionales, la temperatura en la capa de reacción por debajo del punto de ablandamiento del producto ámpliamente tostado, y si se saca y se aprovecha el bióxido de azufre formado por
25. desdoblamiento de las masas sulfúricas y por el oxígeno liberado en este proceso, mediante reacción sobre pirita, conjuntamente con el bióxido de azufre formado por el proceso de tueste, procediendo especialmente de tal modo que se elaboren los gases ricos en bióxido de azufre,
30. después de adicionar gases que contienen oxígeno, para obtener mediante oxidación catalítica ácido sulfúrico concentrado.

- La temperatura que tiene que mantenerse en la capa de remolinos depende del punto de ablandamiento del producto calcinado de los diferentes tipos de pirita
35. tratados. Elaborando las corrientes piritas españolas del mercado, se han de considerar temperaturas desde unos 800 hasta 900° C.; tratándose de minerales sulfúricos del tipo Meggen, se necesitan en cambio temperaturas de
40. unos 1000 - 1100° C. En todo caso, la temperatura no

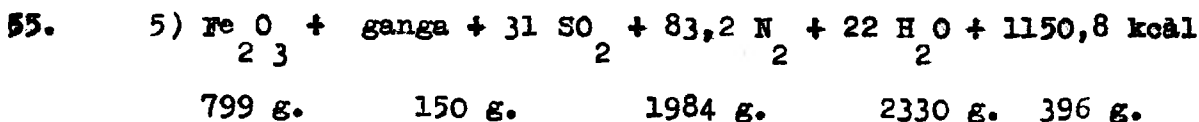
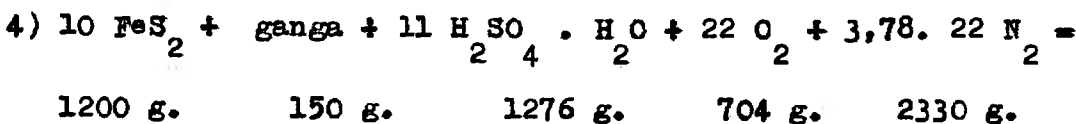
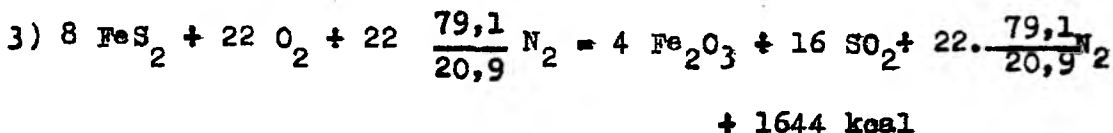
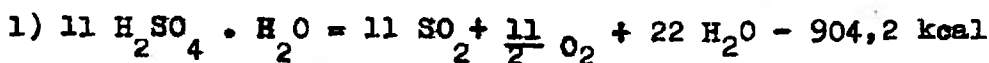
197518

21



debía quedar por debajo de 700° C. Las reacciones que se desarrollan yuxtapuestas y térmicamente acopladas en la capa de remolinos, pueden por ejemplo representarse, para el caso del desdoblamiento de un ácido sulfúrico (84,6% de

45. H_2SO_4) correspondiente a una composición de $H_2SO_4 \cdot H_2O$, utilizando aire como medio de tueste, por las siguientes ecuaciones:



El efecto térmico de la reacción bruta 4) es suficiente para calentar todos los productos de reacción, desde la temperatura normal hasta unos 870° C., y para

60. cubrir las pérdidas de calor que en los sistemas de reacción compactos de dimensiones técnicas ascienden a un 5% aproximadamente. La concentración en bióxido de azufre, obtenible como máximo en las condiciones mencionadas,

65. calculada sobre gases de tueste secos, se determina en aproximadamente 27% de SO_2 , caso de tratarse junto con

21 ABR



- 4 -

197518

- 1000 kgs. de pirita, unos 950 kgs. de ácido sulfúrico recuperado con 84.6% de H_2SO_4 . En la práctica estos valores no se alcanzan del todo, pues, por un lado no se consigue reducir totalmente a cero el contenido de oxígeno en el
70. gas de tueste, y por otra parte, de acuerdo con las condiciones de equilibrio, no se puede realizar por completo la reacción de desdoblamiento 1) bajo la influencia catalítica de la pirita calcinada. Pero, con facilidad se alcanzarán concentraciones en bióxido de azufre, del 20%
75. y más. Es conveniente trabajar con capas de remolinos cuya altura en estado de reposo sea mayor de 50 cm. e inyectar el ácido sulfúrico a tratar en la parte superior de la capa, uniformemente repartido sobre toda la sección de la capa de remolinos que tendrá por ejemplo forma cilíndrica o de
80. anillo cilíndrico. La carga horaria por cada m^2 de superficie de tueste puede aumentarse por ejemplo hasta 1.5 tn. de pirita y en este caso se mantiene la temperatura en la capa de remolinos, mediante dosificación del ácido sulfúrico introducido para el desdoblamiento, a la altura que
85. corresponde al grado admisible para cada tipo de pirita tratado.

- El trióxido de azufre no descompuesto, escapándose en cantidades poco importantes de la capa de remolinos, queda combinado en forma de sulfato de
90. hierro por el polvo arrastrado de producto calcinado. Este polvo podrá eventualmente devolverse a la capa de remolinos, juntamente con la pirita, de modo que se somete el sulfato de hierro nuevamente al desdoblamiento.

- El calor sensible de los gases de tueste que
95. salen con una temperatura de unos 870° C., puede aprovecharse hasta la temperatura de unos 250° C. en calderas para

24 ABR.



197518

la generación de vapor. El ulterior tratamiento de los gases puede efectuarse ventajosamente como sigue:

100. Se elimina el polvo de los gases en ciclones o instalaciones de purificación eléctricas, refrigerándolos mediante sistemas indirectos de ventilación o bien por medio de inyección de agua y, en este último caso se saca el agua lo más caliente posible, por ejemplo, con 90° C., para evitar pérdidas de bióxido de azufre. Las nieblas de ácido que se forman durante la refrigeración, se separan mediante tratamiento electrostático de los gases.

110. Los gases húmedos, ricos en bióxido de azufre y pobres en oxígeno pueden ahora utilizarse directamente para obtener ácido sulfuroso acuoso, sulfitos, soluciones de bisulfitos, hiposulfitos, oximetanosulfinatos, o similares. Secados en forma usual con ácido sulfúrico, hallan ventajosa aplicación para la obtención de bióxido de azufre técnicamente puro, de acuerdo con procedimientos conocidos, mediante refrigeración a fondo, absorción o adsorción, a presión normal o aumentada. La elevada proporción de los gases en bióxido de azufre permite una notable mejora del rendimiento de tales procedimientos.

115. Para obtener ácido sulfúrico según el procedimiento de cámara, o bien de acuerdo con el método de catalisis húmeda, utilizando los gases de tueste pobres en oxígeno, obtenidos según el presente procedimiento, es preciso adicionar a tales gases de tueste oxígeno en forma de gases que lo contienen, particularmente aire, en cantidades suficientes para transformar el azufre tetravalente en hexavalente. En general pueden alcanzarse las concentraciones deseadas de bióxido de azufre y oxígeno, ajustadas

120.

125.



197518

al procedimiento de cada caso, por adición de aire solamente.

130. Para la realización del procedimiento catalítico con el fin de obtener ácido sulfúrico y óleum, se necesita un secado de los gases de tueste altamente concentrados e igualmente de los gases introducidos que contienen oxígeno mientras estos últimos no fuesen ya disponibles en forma seca, como por ejemplo, oxígeno obtenido mediante licuación de aire. Si se adiciona aire de la atmósfera se secará este aire adecuadamente por separado, utilizando para el secado el ácido sulfúrico empleado antes para secar los gases de tueste, habiendo absorbido en este caso cantidades relativamente grandes de bióxido de azufre, correspondiente
135. a la presión parcial elevada del bióxido de azufre en los gases de tueste. Durante el proceso de secado, el aire sopla fuera del ácido sulfúrico el bióxido de azufre disuelto, y estas cantidades de bióxido de azufre pueden utilizarse entonces también para la oxidación catalítica.
140. El ácido, diluido por la absorción de agua, se concentra nuevamente en forma usual en los recipientes del tipo "absorber" de ácido sulfúrico.
145. El ácido, diluido por la absorción de agua, se concentra nuevamente en forma usual en los recipientes del tipo "absorber" de ácido sulfúrico.

150. Por ejemplo, mediante mezcla de un gas de tueste que contiene 24% de bióxido de azufre y 4% de oxígeno con la misma cantidad de aire, se puede obtener un gas con un 12% de bióxido de azufre y 12% de oxígeno, cuya composición corresponde aproximadamente a la de gases obtenidos por combustión de azufre con aire y este gas se podrá elaborar como aquellos gases a ácido sulfúrico, aprovechando el calor de la reacción para la producción de vapor.
155. el calor de la reacción para la producción de vapor.

En lugar del mencionado ácido sulfúrico recuperado, con el 84,6% de H_2SO_4 , se pueden emplear también ácidos recuperados de menor concentración, por ejemplo, el

197518



160. ácido hasta un 30% obtenido en el ánodo durante la electro-
lisis del sulfato sódico, o ácidos denitrados recuperados
de procedimientos de nitración. Asimismo se puede recuperar
bióxido de azufre de soluciones sulfúricas de sulfato de
hierro, tales como lejías mordientes residuarias, y de
otras soluciones sulfúricas o que contengan sulfatos
165. susceptibles de descomposición térmica.

- Igualmente pueden elaborarse productos de desecho
que, al lado de ácido sulfúrico contengan sustancias orgá-
nicas, por ejemplo, las llamadas resinas ácidas. En tal caso
podrá ser preciso sacar calor de la capa de remolinos
170. mediante medidas adicionales, con objeto de impedir sea
sobrepasado el punto de ablandamiento del producto de
tueste ámpliamente calcinado. El efecto catalítico del
producto calcinado permite, con una altura suficiente de
la capa de remolinos y suministrando suficiente aire de
175. tueste, una combustión perfecta de los componentes orgá-
nicos, de modo que se evita una adulteración de los
gases de tueste con tales sustancias.

- De acuerdo con el nuevo procedimiento resulta
también posible tratar minerales sulfúricos del tipo de
180. pirita de Meggen que contiene hierro y cinc en forma de
sulfuros y cuya composición corresponde aproximadamente
a una mezcla de 75% de FeS_2 y 11% de ZnS , aparte del 12%
de ganga y un 2% de otras impurezas. Los productos calci-
nados de este mineral muestran un elevado punto de
185. ablandamiento de forma que se puede realizar la reacción
de tueste y desdoblamiento a temperaturas por encima de los
1000° hasta casi 1100° C. Con ello se consigue un
desdoblamiento prácticamente perfecto del ácido sulfúrico
introducido y al mismo tiempo una calcinación completa



21A

190. de este mineral de difícil calcinación a causa de su contenido en cinc, pudiendo de este modo utilizarse los productos del tueste directamente para la obtención de hierro.

El procedimiento según la invención ofrece notables ventajas técnicas.

195. El calor necesario para la recuperación de bióxido de azufre mediante desdoblamiento de sustancias sulfúricas de desecho, es aportado por el exceso de calor de tueste de la pirita, calor que se pierde en los procedimientos de tueste hasta ahora empleados.

200. No se produce adulteración de los gases de tueste, como sucede en los procedimientos conocidos de desdoblamiento a causa de la formación de productos extraños de combustión que resultan de los combustibles necesarios para suministrar el calor de desdoblamiento.

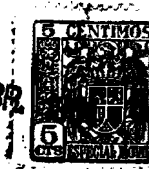
205. No existen dificultades de carácter material, porque se puede realizar la reacción de tueste y desdoblamiento en recipientes de reacción revestidos con material cerámico, sin necesidad de disponer tabiques metálicos en la caliente zona de reacción.

210. Utilizando aire como medio de tueste, el presente procedimiento permite la obtención de gases de tueste de elevado porcentaje, con un contenido de más del 16% de bióxido de azufre a base de pirita, como normalmente solo se consiguen mediante combustión de azufre, o bien empleando oxígeno o aire enriquecido en oxígeno.

215. La producción de tales gases de tueste de elevado porcentaje permite un aprovechamiento mucho más económico de su calor sensible para la generación de vapor y una notable disminución, que importa el 50% y más, en las instalaciones necesarias para la eliminación del polvo y la purificación

220.

21 ABR



197518

con producción de iguales cantidades, calculadas sobre el producto útil.

225.

El procedimiento permite la sola obtención de óleum en tal forma que el ácido sulfúrico formado forzosamente aparte del óleum durante los procedimientos catalíticos usuales, queda nuevamente transformado en bióxido de azufre.

EJEMPLO.

230.

Se introducen en una capa compuesta de producto ampliamente calcinado y que tiene en estado de reposo una altura de unos 55 cm. por cada m^2 de superficie de base y hora 1250 kgs. de pirita española con un contenido en azufre de aproximadamente 48% y un tamaño de granos hasta 4 mm. En la zona de expansión de la capa de remolinos se inyectan, a una altura de unos 65 cm. por cada m^2

235.

de superficie de base y hora 606 kgs. de ácido sulfúrico adulterado con sustancias orgánicas y con una proporción de 96% H_2SO_4 , realizando la distribución del ácido en lo posible uniformemente sobre toda la sección del horno,

240.

por medio de toberas. A través de la parrilla, por debajo de la capa de remolinos, se introducen por hora 2620 m^3 de aire por cada m^2 de superficie. En la capa de remolinos reina una temperatura de 890 - 910 $^{\circ}$ C. El gas de tueste que sale del horno tiene un contenido medio en bióxido

245.

de azufre de 20.6% y está casi exento de oxígeno; su proporción en trióxido de azufre se encuentra entre 3.45 - 4.27 grs. por m^3 . Por tanto el ácido sulfúrico inyectado ha sido casi por completo desdoblado.

250.

La pirita introducida en la capa de remolinos sufre por decrepitación una amplia disminución, y la casi totalidad del producto calcinado correspondiente a la

21 AB

197518



255. piritita cargada, queda arrastrada por el gas de tueste en forma de polvo permaneciendo constante la capa de remolinos. El producto calcinado arrastrado en forma de polvo con el gas de tueste y después precipitado, tiene una proporción de azufre de 0'35%; una muestra sacada de las partes altas de la capa de remolinos, contiene un 0'65 % de azufre.

N O T A

260. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en Alemania con fecha 8 de agosto de 1950, nº B 8641 IV/ 12 i

265. acogándose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España:

270. "Procedimiento para la obtención de gases ricos en bióxido de azufre aptos para su transformación en ácido sulfúrico"; caracterizándose por lo siguiente:

1º.= Procedimiento para la obtención de gases ricos en bióxido de azufre aptos para su transformación en ácido sulfúrico, mediante tratamiento de masas sulfúricas por desdoblamiento en hornos de tueste, caracterizándose porque se introducen dichas masas que contienen ácido sulfúrico en una capa compuesta en su mayor parte de piritita ampliamente calcinada, capa que se mantiene en movimiento de remolino ascendente y descendente debido al paso, desde abajo hacia arriba, de gases que contienen oxígeno, y en la que se introduce continua o periódicamente piritita y

275.

280.



197518

- de la que se extraen cantidades correspondientes de material tostado y/o polvo volátil, sirviendo el calor del tueste,
285. innecesario para el mantenimiento de la temperatura de tueste, para la realización de la reacción endotérmica de desdoblamiento, manteniéndose así, y eventualmente por medio de medidas adicionales, la temperatura en la capa de reacción por debajo del punto de ablandamiento del
- 290 producto ampliamente tostado, y si se saca y se aprovecha el bióxido de azufre formado por desdoblamiento de las masas sulfúricas y por el oxígeno liberado en este proceso, mediante reacción sobre piritas, conjuntamente con el bióxido de azufre formado por el proceso de tueste,
295. procediendo especialmente de tal modo que se elaboren los gases ricos en bióxido de azufre, después de adicionar gases que contienen oxígeno, para obtener mediante oxidación catalítica ácido sulfúrico concentrado.

2^a. = Procedimiento, según reivindicación 1^a,
300. caracterizado porque durante el tueste y según sea el punto de ablandamiento del producto calcinado, de los tipos de pirita tratados, se mantienen temperaturas entre los 800° y los 1100° C.

3^a. = Procedimiento según reivindicaciones 1^a y
305. 2^a, caracterizándose porque se trabaja con capas de remolinos que tengan en su estado de reposo más de 50 cm. de altura.

4^a. = Procedimiento según reivindicaciones 1^a - 3^a,
310. caracterizándose porque empleando aire como medio de tueste, se producen gases de tueste con proporciones de más del 16% de bióxido de azufre.

5^a. = Procedimiento, según reivindicaciones 1^a - 4^a,

197518

- 12 -

21 AB



315. caracterizándose porque los gases de reacción, ricos en bióxido de azufre y pobres en oxígeno, adecuadamente después de haber aprovechado su calor sensible para la generación de vapor, bajando hasta una temperatura de unos 250° C., se libran de polvo, se enfrían, se purifican, se secan con ácido sulfúrico, se adicionan gases secos que contienen oxígeno, especialmente aire atmosférico seco, en cantidades
320. suficientes para la formación de trióxido de azufre, y elaborando la mezcla de gases mediante oxidación catalítica hasta obtener ácido sulfúrico, en cuyo caso se utiliza adecuadamente el ácido sulfúrico empleado para secar los gases, en operación subsiguiente para el secado del
325. aire adicional, y así simultáneamente con el secado poder expulsar el bióxido de azufre disuelto en el ácido sulfúrico y hacerlo útil para la oxidación catalítica.

330. 68.= Procedimiento para la obtención de gases ricos en bióxido de azufre, aptos para su transformación en ácido sulfúrico; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 de abril de 1951.

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK
(I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
"In Auflösung").

P.P. de J. GOMEZ ACEBO y MODET

