



-5

307864

PATENTE DE INVENCION

M E M O R I A   D E S C R I P T I V A

S o b r e :

" PERFECCIONAMIENTOS EN EL PROCEDIMIENTO DE OXIDACION DE  
COMPUESTOS SULFUROSOS "

- - - - -

Solicitante: FABRICAS DE PAPEL LORETO Y PENA POBRE, S. A.,  
entidad mejicana, domiciliada en Villa Obregón,  
MEJICO 20, D. F., Méjico.

- - - - -

Inventor: Don Adalberto TIRADO.

- - - - -

307864



5 EN

Este invento se relaciona con un método y un aparato para la oxidación de compuestos sulfurosos en solución y, en especial, con los llamados licores negros que contienen sulfuros orgánicos y mercaptanos u otros compuestos derivados de azufre, como los que se forman durante la elaboración de la celulosa para papel y la refinación del petróleo.

Este invento se ilustra aquí detalladamente en conexión con la oxidación de compuestos sulfurosos obtenidos al elaborar celulosa para papel por el método llamado "Kraft".

Al hacer celulosa para papel por el procedimiento Kraft, se acostumbra evaporar primero los licores negros, secarlos después y, finalmente, calcinar el producto seco para recuperar, en una proporción tan alta como sea posible, la sosa y el azufre que los licores contenían, los cuales se emplean nuevamente en el proceso de cocimiento. Sin embargo, como es bien sabido, una cantidad apreciable de azufre se pierde en forma de sulfuro de hidrógeno, mercaptanos, u otros compuestos orgánicos sulfurosos durante la evaporación el secado y la calcinación. Por otra parte, al escapar estos compuestos a la atmósfera, se presenta el inconveniente de que tales compuestos tienen la propiedad de oler mal. Por ello se ha establecido hasta ahora la costumbre de oxidar los mencionados compuestos sulfurosos para convertirlos en

307864



15

compuestos que muestran menor volatilidad, disminuyendo así tanto las pérdidas de azufre como los malos olores.

Con ese fin, la costumbre ya establecida ha sido el tratar de oxidar los licores negros en tanques o torres a presión

5. atmosférica normal, ejecutando la oxidación por contacto del licor con aire. Normalmente, el aire se agrega a razón de 100 volúmenes de aire para un volumen de licor. Bajo estas condiciones, el sulfuro de sodio se convierte en tiosulfato de sodio, obteniéndose una eficiencia variable en la conversión, generalmente de 50 a 100%,
- 100 a pesar de que la conversión de sulfuro de sodio a tiosulfato requiere teóricamente cerca de sólo 1.5 litros de aire por gramo de sulfuro de sodio. Es decir, ya que normalmente el licor contiene de 5 a 10 gramos de sulfuro de sodio por litro, teóricamente debería requerir de 8 a 15 litros de aire por litro de licor para una con-
15. versión total. Por lo tanto, podrá notarse que la cantidad de aire utilizada en la práctica convencional establecida hasta ahora para el licor negro, toma entre 6 y 12 veces más aire que el requerido, teóricamente. Además, el inventor ha encontrado que la oxidación de mercaptanos, sulfuros orgánicos y disulfuros orgánicos es más
20. difícil de lograr que la oxidación de sulfuro de sodio. Por consiguiente, una gran parte de los mercaptanos, los sulfuros orgánicos y los disulfuros orgánicos permanece sin oxidar después que el licor ha sido tratado por el procedimiento convencional para la oxidación con aire a presión atmosférica, como arriba se menciona.
25. El inventor ha determinado que no más de 10 a 50% de los mercaptanos se oxida bajo esas condiciones y, sin embargo, son precisamente los mercaptanos, los sulfuros orgánicos y los disulfuros orgánicos los



principales componentes que causan la contaminación del aire -con malos olores-, en la operación de fábricas de celulosa Kraft.

Por otra parte, en la práctica convencional de la oxidación como arriba se expuso, se requiere también promover un buen contacto entre el aire y el licor negro, por lo que hay que usar torres empacadas o columnas con platos o placas perforadas.

El objeto principal del presente invento es mejorar la eficiencia de la oxidación de los compuestos sulfurados en solución, especialmente, la de los licores negros que contienen sulfuro de sodio, mercaptanos y sulfuros o disulfuros orgánicos.

Más específicamente, el objetivo del invento es proporcionar un proceso para la oxidación de estos compuestos sulfurados en solución, que sea capaz de efectuar una oxidación prácticamente completa del sulfuro de sodio y de oxidar también los mercaptanos con una eficiencia de 50 a 100% de los mismos, en comparación con el 10 a 50% de oxidación de mercaptanos que se obtiene en el procedimiento ya conocido.

Varios métodos analíticos son usados para determinar el grado de eficiencia de esta oxidación. Los métodos analíticos más ampliamente usados son:

1.- El método colorimétrico (Standard Procedura,

- 5 307864



British Columbia Forest Products, Crofton.

2.- El método potenciométrico (Borlew and Pascoe, T.A.P.P.I., Suggested Method. Tech. Assoc. Papers 30:570-572, June 1947 y

5. 3.- El método convencional por titulación con yodo.

Ya que el método colorimétrico determina solamente sulfuro de sodio, mientras que el método potenciométrico determina sulfuro de sodio más mercaptanos, y el método yodométrico mide sulfuro de sodio, mercaptanos, sulfuros orgánicos, disul-

10. furos orgánicos y otros compuestos reductores, es una tarea relativamente fácil determinar la eficiencia de la oxidación individual por lo menos para el sulfuro de sodio y los mercaptanos.

Otro objeto del invento es proporcionar tanto el método para la oxidación de compuestos sulfurosos en solución, como arriba se menciona, como el aparato para llevar a cabo ese método sin que sea necesario recurrir al uso establecido de torres empacadas o columnas con platos o placas perforadas para promover el contacto entre el aire y el licor.

20. Otros objetos y ventajas del invento aparecerán más adelante, o resultarán evidentes para quienes tengan experiencia en este arte, al leer las siguientes especificaciones y cotejarlas con el dibujo adjunto, dibujo que, por sí solo, ilustra diagramáticamente un aparato adaptado para ser utilizado en la práctica del invento.

25.

307864



Brevemente dicho, los objetivos del invento pueden ser llevados a cabo sometiendo los compuestos sulfurosos en solución, tales como el licor negro, a una oxidación por tratamiento de los mismos con aire a presiones superatmosféricas en el orden de 0.7 a 7 kg/cm<sup>2</sup> (10 a 100 libras por pulgada cuadrada), y manteniendo la solución a temperaturas dentro del rango de, digamos, 21 a 104°C (70° - 220° F). Entre más alta la temperatura y la presión, mejor será el resultado. Dentro de esta escala relativamente amplia de temperaturas y presiones, las temperaturas en el orden de 38 a 82°C (100 - 180° F), y las presiones en el orden de 1.7 a 5.3 Kg/cm<sup>2</sup> (25 a 75 libras por pulgada cuadrada) son preferibles en la mayoría de las ocasiones.

Más específicamente, la oxidación es particularmente ventajosa cuando se efectúa a temperaturas del orden de 60°C (140° F) y a presión de aproximadamente 3.5 Kg/cm<sup>2</sup> (50 libras por pulgada cuadrada), ya que bajo estas condiciones, el volumen de aire utilizado puede ser grandemente reducido, siendo suficiente usar 2 ó 3 veces el valor teórico (en lugar de 6 a 12 veces el mismo), con lo cual el aire se reduce a sólo 20 a 40% del normalmente usado cuando la oxidación se efectúa a presión atmosférica. Al mismo tiempo, la eficiencia de la oxidación de sulfuro de sodio y de mercaptanos llega a 95 o 100 %. Bajo tales condiciones, la oxidación de sulfuros orgánicos y disulfuros es,

307864



además, también muy elevada.

Por otra parte, estos resultados pueden obtenerse al practicar el invento sin el uso de columnas de platos o placas perforadas y sin torres empacadas, pues los beneficios del invento pueden lograrse por mera introducción del aire a través de uno o de varios difusores simples, con malla de alambre, colocados en el fondo de un tanque vacío, por el fondo del cual también el licor es introducido.

De todos modos, al realizar la oxidación de los compuestos sulfurosos en solución bajo presión superatmosférica de acuerdo con este invento, la mayor eficiencia de la oxidación y las otras ventajas mencionadas, se obtienen, evidentemente, debido al aumento de la presión parcial y de la solubilidad del oxígeno.

Como ilustración de la eficiencia de la oxidación de los compuestos sulfurosos del licor negro, obtenida al practicar este invento, se citan varios ejemplos que demuestran el porcentaje de la oxidación de mercaptanos bajo condiciones variables de temperatura y presión, según la siguiente tabulación:

	Temperatura (Grados C.)	Presión (Kg/cm <sup>2</sup> ).	% de la oxidación de mercaptanos.
1	20	1.75 (25 lb/in <sup>2</sup> )	66
2	20	3.50 (50 lb/in <sup>2</sup> )	72
25.	3	5.30 (75 lb/in <sup>2</sup> )	80
4	65	3,50 (50 lb/in <sup>2</sup> )	100

307864



Refiriéndonos al dibujo adjunto que muestra diagramáticamente una forma de reactor con sus conexiones para la oxidación del licor negro obtenido en la operación de fábricas de celulosa Kraft, se designan ahí con el nº 1 al reactor. El licor negro caliente puede ser bombeado al reactor por un tubo de entrada de licor 2, mientras que el aire comprimido se introduce a través de un tubo de entrada 3, haciendo que la presión de 0.7 a 7 kg/cm<sup>2</sup>, y la temperatura de 21 a 104°C, sean mantenidas en el reactor. De preferencia, uno o más difusores de malla de alambre, como se indica en 4, se disponen cerca del fondo del reactor y se conectan con el tubo de entrada de aire 3, para hacer que se mezcle el aire con el licor. Una válvula automática para aliviar presión 5, de cualquier tipo de construcción que sea adecuada, se coloca en la parte alta del reactor, la cual mantiene una presión constante en el reactor y permite que la mezcla de licor oxidado y el exceso de aire descarguen a través de la salida 6.

Al poner en práctica el proceso, un tiempo de reacción o de retención en el reactor de unos 2 a 4 minutos es suficiente para que el aire oxide el sulfuro de sodio, a los mercaptanos y a los sulfuros y disulfuros orgánicos.

Como resulta evidente por la descripción anterior el invento puede tener diversas formas y aplicaciones, ade-



más de las ilustradas específicamente en la anterior descripción.

N O T A

La Patente de Invención, que se solicita por

5. veinte años, para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "PERFECCIONAMIENTOS EN EL PROCEDIMIENTO DE OXIDACION DE COMPUESTOS SULFUROSOS", según las características esenciales de las siguientes

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

10. 1ª.- Perfeccionamientos en el procedimiento de oxidación de compuestos sulfurosos, tales como el licor negro obtenido en la producción de celulosa Kraft, que originan malos olores por contener compuestos sulfurosos tales como sulfuro de sodio, sulfuros y disulfuros orgánicos y mercaptanos, en otros que no produzcan malos olores, cuyo proceso consiste principalmente en oxidar los compuestos malolientes con aire, que se caracterizan porque el aire es introducido dentro de una cámara en la cual está la solución a una presión superior a la atmosférica
15. de aproximadamente  $0.7$  a  $7 \text{ kg/cm}^2$ , en tanto que la solución se mantiene a una temperatura de aproximadamente  $21$  a  $104^\circ\text{C}$ .
- 20.

- 2ª.- Perfeccionamientos en el procedimiento de oxidación de compuestos sulfurosos, según la reivindicación 1ª, que se caracteriza porque se difunde aire comprimido
25. dentro de la solución en una zona de reacción donde la so-



lución es introducida, y en el cual se mantiene una presión constante entre los valores citados, y en el cual se descarga la solución oxidada mezclada con el exceso de aire de la zona de reacción.

5. 3ª.- Perfeccionamientos en el procedimiento de oxidación de compuestos sulfurosos, según la reivindicación 2ª, que se caracterizan porque la presión en la zona de reacción es del orden de 1.7 a 5.3 Kg/cm<sup>2</sup>, superior a la presión atmosférica.
10. 4ª.- Perfeccionamientos en el procedimiento de oxidación de compuestos sulfurosos, según la reivindicación 2ª, que se caracterizan porque la temperatura de la solución está comprendida entre 38 y 82°C.
15. 5ª.- Perfeccionamientos en el procedimiento de oxidación de compuestos sulfurosos, según la reivindicación 2ª, que se caracterizan porque la presión en la zona de reacción se mantiene aproximadamente a 3.5 kg/cm<sup>2</sup>.
20. 6ª.- Perfeccionamientos en el procedimiento de oxidación de compuestos sulfurosos, según la reivindicación 5ª, que se caracterizan porque la temperatura es mantenida a aproximadamente 60°C.
25. 7ª.- Perfeccionamientos en el procedimiento de oxidación de compuestos sulfurosos, según la reivindicación 2ª, que se caracterizan porque el tratamiento en la zona de reacción se lleva a cabo durante un periodo de 2 a 4 minu-

307864



tos aproximadamente.

- 8ª.- Perfeccionamientos en el procedimiento de oxidación de compuestos sulfurados, según las anteriores reivindicaciones que se caracterizan porque el aparato para llevar a cabo el procedimiento, que comprende una cámara de reacción, medios para introducir las mencionadas soluciones a la parte inferior de la cámara; medios para introducir aire bajo presión superatmosférica en la parte inferior de la cámara mencionada y para mezclarlo con la solución indicada; dispositivo para salida del líquido y del exceso de aire en la parte superior de la cámara y medios para reducir la presión y mantener una presión superatmosférica constante predeterminada dentro de dicha cámara y para permitir que descargue automáticamente la solución oxidada, mezclada con el exceso de aire, a través de la salida de referencia.

9ª.- PERFECCIONAMIENTOS EN EL PROCEDIMIENTO DE OXIDACION DE COMPUESTOS SULFUROSOS.

- Según queda sustancialmente descrito en la presente memoria, que consta de once hojas, escritas a máquina por una sola cara y dibujos.

Madrid, 5 de Enero de 1965

FABRICAS DE PAPEL LORETO Y PENA POBRE,

S. A.

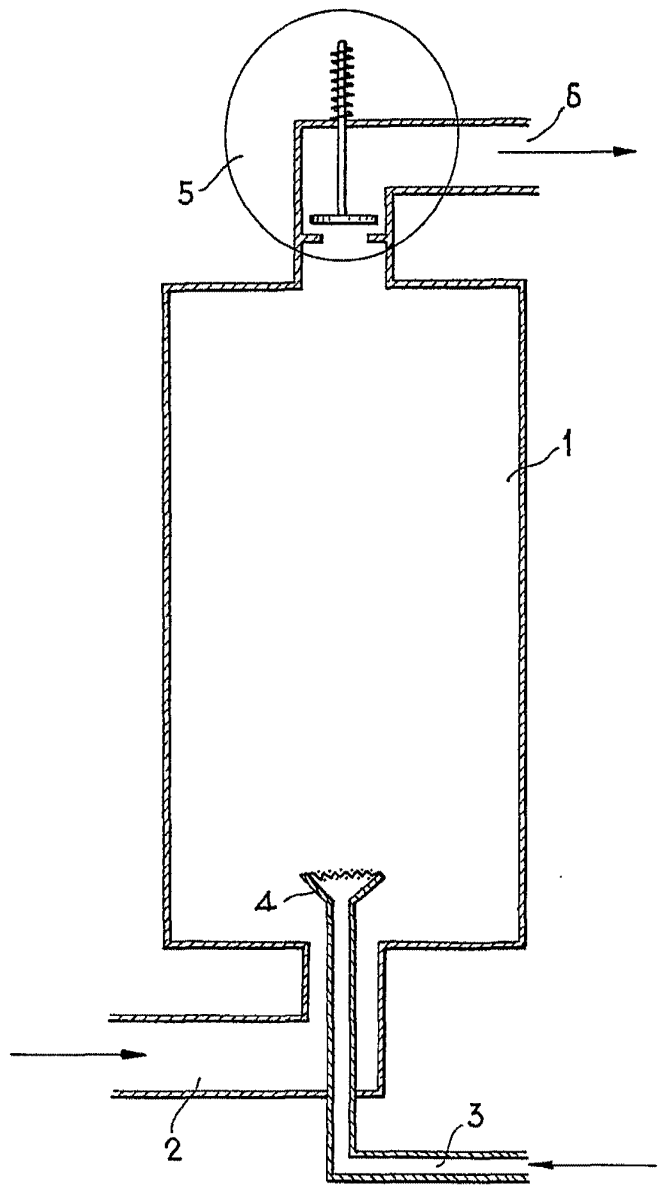
P.P.

FRANCISCO GARCIA-CASERIZO  
P. P.

307804

FABRICAS DE PAPEL LORETO Y PENA POBRE, S.A.

Hoja única



Madrid, - 5 ENE. 1935  
FABRICAS DE PAPEL LORETO Y PENA POBRE, S.A.  
P. P.

ESCALA VARIABLE

*Alf. J. P.*