

- 8 FEB. 1979

Anexo al 5



Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

Int. Cl.:	C01D
-----------	------

Nº 387.077

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED.

RESIDENCIA: No. 15, Kitahama 5-chome, Higashi-ku,

Osaka-shi, Osaka-fu, JAPON.

ENUNCIADO: UN METODO DE ANTIOXIDACION DEL SULFITO

ALCALINO.

Prioridad: Patente Japonesa n.º 83172/ del 22-9-70
MP. 1970



1

La presente invención se refiere a un método de antioxidación de un sulfito alcalino. Más especialmente, se refiere a un método de antioxidación de un sulfito alcalino que es susceptible de ser oxidado a sulfato alcalino con oxígeno en el tratamiento de un gas conteniendo SO_2 con una solución acuosa de sulfito alcalino.

5

10

15

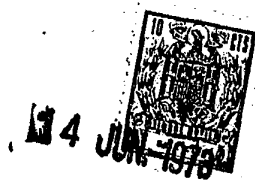
20

25

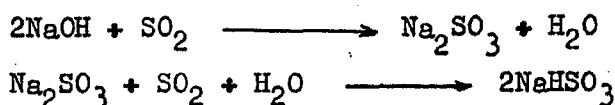
El tratamiento de un gas conteniendo SO_2 con una solución acuosa de sulfito alcalino es una operación adoptada actualmente con mucha frecuencia. Por ejemplo, un gas conteniendo SO_2 resultante de la combustión de azufre, minerales sulfurosos, combustibles sulfurosos o similares, se lava con una solución acuosa alcalina para la producción de sulfito alcalino. Además, por ejemplo, un gas de desecho conteniendo SO_2 se lava con una solución acuosa de sulfito alcalino para la recuperación o eliminación del SO_2 . En estos tratamientos, el gas que contiene SO_2 que ha de ser tratado comprende habitualmente oxígeno y este oxígeno produce la oxidación del sulfito alcalino a sulfato alcalino. El sulfato alcalino así formado se considera una impureza desfavorable en la solución acuosa de sulfito alcalino, porque es inútil en los citados tratamientos y también porque hace difícil la recuperación del SO_2 de la solución resultante por calefacción o tratamiento con MgO , ZnO o similares. La eliminación del sulfato alcalino contaminante de la solución acuosa de sulfito alcalino es por lo tanto el requisito previo a la operación de recuperación de SO_2 .

30

Por ejemplo, la reacción en el caso del tratamiento de un gas conteniendo SO_2 con una solución acuosa de sulfito sódico puede representarse mediante las siguientes fórmulas:



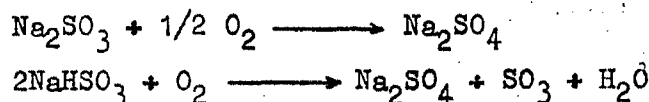
1



5

El gas conteniendo SO_2 sometido a este tratamiento contiene habitualmente de 0,05 a 15 % (volumen/volumen) de SO_2 y de 1 a 20 % (volumen/volumen) de O_2 . Este oxígeno reacciona con el sulfito sódico antes producido en presencia de una sustancia catalítica o de la luz para dar Na_2SO_4 , como indican las siguientes fórmulas:

10



15

El Na_2SO_4 así formado no puede desprender SO_2 por calefacción. En otras palabras, el Na_2SO_4 no puede ser convertido en sulfito sódico por un proceso sencillo como calefacción y, por lo tanto, es inútil en el tratamiento con un gas conteniendo SO_2 .

20

Con objeto de evitar la oxidación del sulfito alcalino a sulfato alcalino, se ha propuesto antes de ahora la incorporación de varios agentes antioxidantes en las soluciones acuosas de sulfitos alcalinos. Por ejemplo, la adición de hidroquinona, quinoleína, glicina, catecol y similares ha sido descrita en la bibliografía [véase Ing. Eng. Chem., 27, 588 (1935); patente belga nº 706.449; solicitud de patente japonesa nº 20.162/1970, etc.]. Sin embargo, el efecto de estos agentes antioxidantes es muy reducido cuando se encuentran presentes iones metálicos como Fe, Cu y Co en una solución acuosa de sulfito alcalino, a una concentración superior a 50 ppm aproximadamente. Desgraciadamente, estos iones metálicos están casi siempre presentes en los gases que contienen SO_2 como los tratados habitualmente y, cuando estos gases se tratan con una solución acuosa

30



1 de sulfito alcalino, pasan a la solución resultante. Especialmente es inevitable la contaminación con ión Fe, debido a que procede del propio aparato de tratamiento y también de las cenizas de los combustibles.

5 Ahora se ha encontrado que, en el tratamiento de un gas conteniendo SO_2 con una solución acuosa de sulfito alcalino, la presencia de un agente de quelatación, como agente antioxidante es bastante eficaz para evitar la conversión del sulfito alcalino en sulfato alcalino, incluso cuando está contaminado con iones metálicos.

10 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un método de antioxidación del sulfito alcalino en el tratamiento de un gas conteniendo SO_2 con una solución acuosa de sulfito alcalino, cuyo método consiste en efectuar el citado tratamiento utilizando la solución acuosa de sulfito alcalino conteniendo un agente de quelatación como agente antioxidante. También se proporciona un método para absorber o eliminar el SO_2 de un gas conteniendo SO_2 , que consiste en tratar dicho gas con una solución acuosa de sulfito alcalino conteniendo un agente de quelatación. Además se proporciona una solución acuosa útil para la eliminación del SO_2 de un gas conteniendo SO_2 , que comprende un agente de quelatación.

15
20
25 Son ejemplos representativos de los agentes de quelatación que pueden ser utilizados en la presente invención los siguientes: ácido etilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético (denominado aquí EDTA); ácido nitrilo-triacético (denominado aquí NTA); ácido 1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético (denominado aquí CyDTA); ácido N-oxietilendiamino-N,N,N'-triacético (denominado aquí HEDTA); ácido etilenglicol-bis(β -aminoetileter)-N,N,N',N'-tetraacético

30



1 (denominado aquí GEDTA); ácido etilendiamino-N,N,N',N'-tetrapropiónico (denominado aquí EDTP); y sus sales alcalinas (v.g. sal sódica, sal potásica, sal amónica) y mezclas de los mismos.

5 Cuando, por ejemplo, una solución acuosa de sulfito sódico (es decir, $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaHSO}_3$) conteniendo ión Fe o no, se pone en contacto en contracorriente con aire a 50°C , la influencia de los diversos agentes antioxidantes incorporados a la misma sobre la oxidación del sulfito sódico a Na_2SO_4 está indicada comparativamente en la siguiente tabla I.

TABLA I

Clase	Agente antioxidante	Concentración de ión Fe (ppm)	Velocidad de oxidación Na_2SO_4 %	
	Concentración (ppm)		(p/p)/h	Relación
15	Ninguno	0	0,131	0,76
	Ninguno	100	0,173	1,0
	Hidroquinona 320	0	0,069	0,40
	Hidroquinona 320	100	0,163	0,94
	Catecol 320	100	0,130	0,75
20	NTA-3Na 320	100	0,100	0,58
	EDTA-2Na 320	0	0,081	0,47
	EDTA-2Na 320	100	0,090	0,52
	EDTA-2Na 640	100	0,061	0,35

25 Como puede verse en la tabla anterior, el efecto de los agentes antioxidantes conocidos, como la hidroquinona, es reducido considerablemente en presencia de ión Fe, mientras que el EDTA-2Na y el NTA-3Na son apenas influenciados por el ión Fe y pueden mantener su efecto en un alto nivel.

30 Nunca se ha sabido por la técnica anterior que los agentes de quelatación sean eficaces en la prevención de la



1

oxidación de los sulfitos alcalinos. Por lo tanto, es notable que no solamente bloqueen el efecto acelerante de la oxidación de los iones metálicos sino que también reduzcan la velocidad de oxidación del sulfito alcalino por el propio oxígeno.

5

En el caso del experimento cuyos resultados se encuentran en la citada tabla, se utiliza aire (contenido en oxígeno, 21 % en volumen/volumen). Como la velocidad de oxidación en el tratamiento de una solución de sulfito alcalino es generalmente reducida al disminuir la presión parcial de oxígeno y el gas de desecho o el gas de partida para el ácido sulfúrico contiene habitualmente de 2 a 12 % en volumen/volumen de oxígeno, la formación de un sulfato alcalino en el tratamiento de un gas de este tipo de acuerdo con la presente invención puede ser tan pequeña que puede considerarse despreciable.

10

15

20

25

En cuanto al sulfito alcalino, se utilizan sulfito sódico, sulfito potásico, sulfito amónico, etc. En una solución acuosa, estos sulfitos alcalinos pueden estar presentes junto con los correspondientes sulfitos hidrógeno alcalinos (v.g. sulfito sódico hidrógeno, sulfito potásico hidrógeno, sulfito amónico hidrógeno). La concentración del sulfito alcalino (y la del correspondiente sulfito hidrógeno alcalino) varía con su clase y puede estar comprendida entre 20 y 35 % en peso/peso en el caso del sulfito sódico (es decir, $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaHSO}_3$), entre 30 y 65 % en peso/peso en el caso del sulfito potásico (es decir, $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{KHSO}_3$) y entre 20 y 50 % en peso/peso en el caso del sulfito amónico (es decir, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{NH}_4\text{HSO}_3$).

30

La concentración del agente antioxidante en la solu-



1 ción acuosa de sulfito alcalino varía con la concentración
de los iones metálicos presentes en la solución absorbente
y puede ser habitualmente de 50 a 2000 ppm.

5 El tratamiento de un gas conteniendo SO_2 con la solu-
ción acuosa de sulfito alcalino conteniendo el agente anti-
oxidante de esta invención se efectúa normalmente a una tem-
peratura comprendida entre la temperatura ambiente y unos
110°C.

10 Como se ha ilustrado, la presente invención es efi-
caz en la antioxidación del sulfito alcalino mediante el
uso de agentes de quelatación. Por lo tanto, la operación
de eliminación del sulfato alcalino requerida en los proce-
dimientos convencionales puede ser omitida.

15 Las realizaciones prácticas y actualmente preferi-
das de la presente invención se encuentran en los siguien-
tes ejemplos, en los que los porcentajes se dan en peso.

EJEMPLO 1

20 A una solución acuosa constituida esencialmente por
14,6 % de Na_2SO_3 , 16,9 % de NaHSO_3 , 0,2 % de Na_2SO_4 y 68,3 %
de agua y conteniendo 100 ppm de Fe^{++} , se añaden 1300 ppm
de EDTA-2Na y la solución resultante se pone en contacto en
contracorriente con aire a 50°C. Se mide la producción ho-
raria de Na_2SO_4 y resulta ser de 0,052 %/hora, lo que co-
rresponde al 30 % de la obtenida en el caso de utilizar la
25 misma solución acuosa descrita pero no conteniendo EDTA-
2Na.

EJEMPLO 2

30 A una solución acuosa constituida esencialmente por
7,2 % de K_2SO_3 , 54 % de KHSO_3 y 38,8 % de agua y conteniendo
200 ppm de Fe^{++} , se añaden 250 ppm de EDTA-2Na y la solu-



1 ción resultante se pone en contacto con aire como en el
 Ejemplo 1. Se mide la producción horaria de K_2SO_4 y resulta
 ser 0,02 %/hora, lo que corresponde al 35 % de la obtenida
 en el caso de utilizar la misma solución acuosa descrita
 5 pero no conteniendo EDTA-2Na.

EJEMPLO 3

A una solución acuosa como la del Ejemplo 1, conte-
 niendo 200 ppm de Fe^{++} , se añaden 500 ppm de NTA-3Na y la
 solución resultante se pone en contacto con aire como en
 el Ejemplo 1. Se mide la producción horaria de Na_2SO_4 y
 10 resulta ser 0,086 %/hora, lo que corresponde al 50 % de la
 obtenida en el caso de utilizar la misma solución acuosa an-
 terior pero no conteniendo NTA-3Na.

EJEMPLO 4

15 A una solución acuosa como la del Ejemplo 1 conte-
 niendo 100 ppm de Fe^{++} , se añaden 350 ppm de un agente an-
 tioxidante mencionado en la Tabla II y la solución resultan-
 te se pone en contacto con aire como en el Ejemplo 1.

La relación de oxidación se encuentra en la Tabla II.

TABLA II

<u>Agente antioxidante</u>	<u>Relación de oxidación</u>
Ninguno	1,0
CyDTA-4Na	0,35
HEDTA-3Na	0,51
GEDTA-4Na	0,86
25 EDTP-4Na	0,41

En resumen, la Patente de Invención que se solicita
 deberá recaer sobre las siguientes:



1

REIVINDICACIONES

5

1. Un método de antioxidación del sulfito alcalino, en el tratamiento de un gas conteniendo SO_2 con una solución acuosa de sulfito alcalino, caracterizado porque consiste en efectuar dicho tratamiento utilizando la solución acuosa de sulfito alcalino conteniendo por lo menos un agente de quelatación como agente antioxidante.

10

2. Un método según la Reivindicación 1, en el que el agente de quelatación es un miembro seleccionado entre el grupo formado por ácido etilendiamino- N,N,N',N'- tetraacético, ácido nitrilotriacético, ácido 1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'- tetraacético, ácido N-oxietilendiamino N,N,N'-triacético, ácido etilenglicol-bis (β -aminoetileter) N,N,N',N'- tetraacético, ácido etilendiamino-N,N,N',N'-tetrapropiónico, sus sales alcalinas y las mezclas de los mismos.

15

3. Un método según la Reivindicación 1, en el que la concentración del Agente antioxidante en la solución acuosa de sulfito alcalino es de 50 a 2000 ppm.

20

4. Un método según la Reivindicación 1, en el que el tratamiento es efectuado a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 110°C.

25

5. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por: "UN METODO DE ANTIOXIDACION DEL SULFITO ALCALINO".

30



1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva, que consta de diez páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 7 de Enero de 1971.
BERNARDO UNGRIA.
P.P.

10

15

20

25

30