

415423

20



P.- 54.462

Serie: 2003

Nº EN 7219426

Int. Cl.: BOLD

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA

por VEINTE años

A nombre de L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'
ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES
GEORGES CLAUDE

entidad francesa

establecida en 75, Quai d'Orsay, 75007-París, Francia.

por: "PROCEDIMIENTO DE DEPURACION DE EFLUENTES GASEO

SOS"

(Clase Internacional BOLD)

ANULADO
POR LA COMISION DE
Y LA COMISION DE
CIENTIFICACIONES

13-7-73



La presente invención tiene por objeto la depuración, antes de su expulsión a la atmósfera, de efluentes gaseosos que contienen principalmente como impurezas óxidos de azufre, y en particular anhídrido sulfuroso. El procedimiento de la invención es aplicable a todo efluente gaseoso residual que contenga óxidos de azufre. Ventajosamente, la presente invención se refiere a la depuración de los humos producidos por recintos térmicos de paredes frías o paredes calientes, que contienen óxidos de azufre procedentes de la oxidación del azufre contenido en los combustibles fósiles que alimentan la combustión, y que, eventualmente, contienen también óxidos procedentes de la combustión propiamente dicha. En efecto, se sabe que las propiedades nocivas contaminadoras de los óxidos de azufre y de ciertos óxidos de nitrógeno son tales que es necesario impedir el libre desprendimiento de estos gases en la atmósfera. Además, es económicamente interesante recuperar estos gases en forma de ácidos, en particular en forma de ácido sulfúrico.

Se conocen numerosos procedimientos para depurar efluentes gaseosos que contienen óxidos de azufre. Así, principalmente, se pueden tratar los humos de centrales térmicas que contienen anhídrido sulfuroso, ya sea por catálisis por vía seca, con sales de va



nadio, o por inyección de amoníaco, lo que tras varias etapas intermedias conduce a sulfato amónico.

5 Se ha propuesto igualmente la oxidación del anhídrido sulfuroso contenido en los efluentes gaseosos, mediante oxígeno ozonizado, así como la desulfuración de los humos por lavado con ácido sulfúrico que contiene oxígeno ozonizado, pero la depuración de los humos es prácticamente nula, aún cuando la cantidad de ozono introducida sea importante.

10 Por otra parte es sabido que, desde hace mucho, las sales de los metales de transición, tales como el hierro y manganeso, han sido reconocidas como catalizadores eficaces en la oxidación del anhídrido sulfuroso a anhídrido sulfúrico mediante oxígeno.

15 Sin embargo, el inconveniente de los procedimientos conocidos de tratamiento de humos con ozono es que no funcionan mas que con rendimientos poco interesantes, o que presentan la desventaja de un coste incompatible con las exigencias económicas, consecuencia de unas duraciones de tratamiento demasiado
20 largas o de un consumo excesivo de ozono. Se conocen principalmente las patentes de los EE.UU. 2.926.999 y 3.574.562, a nombre de G. Tarbutton y N. Kawahata
25 respectivamente, en las que el tratamiento de los hu



mos se realiza en presencia de sal de manganeso. Según el procedimiento citado, el ácido sulfúrico es recuperado en forma diluída o en forma de sulfato amónico, productos de valorización limitada. Por el contrario, el procedimiento de la invención llega a un producto altamente valorizable.

Según los otros procedimientos de la técnica anterior, el tratamiento de los efluentes gaseosos se realiza en una columna o un solo reactor. En este caso, el oxígeno ozonizado es diluído en los humos, y las presiones parciales de oxígeno y de ozono son relativamente pequeñas, de manera que las sales de manganeso, en presencia de las cuales se lleva a la práctica el tratamiento, se oxidan bastante lentamente. Según la técnica de la invención, la oxidación del catalizador es mucho más rápida.

Se ha hallado un procedimiento perfeccionado que permite desulfurar los efluentes gaseosos de manera muy satisfactoria, siendo la proporción de eliminación del anhídrido sulfuroso de 90 a 95%, con un consumo pequeño de ozono y de oxígeno.

Además, el procedimiento permite recuperar un subproducto de calidad, recuperándose el anhídrido sulfuroso eliminado del efluente en forma de ácido sulfúrico concentrado comercializable.



Según la presente invención, el efluente gaseoso que contiene como impurezas óxidos de azufre, en particular anhídrido sulfuroso, es depurado por oxidación en dos etapas distintas, en presencia de un catalizador. Según la invención, la oxidación en dos etapas presenta una ventaja respecto a la técnica anterior; por una parte, en una columna hay oxidación de una solución sulfúrica que contiene el catalizador, y por otra parte esta solución oxida al SO_2 contenido en los humos, en una segunda columna. De esta manera, los circuitos de oxígeno y de humos son independientes, lo que permite la recirculación del oxígeno no utilizado.

En una primera etapa se oxida una solución diluida de ácido sulfúrico, de concentración comprendida entre 10 y 40%, que contiene una cantidad catalítica de una sal de un metal de transición tal como manganeso y hierro, con oxígeno ozonizado con un contenido de 1 a 3% de ozono, siendo recirculado a la ozonización el oxígeno no utilizado en la oxidación de la solución y del catalizador. En una segunda etapa distinta se oxida el anhídrido sulfuroso a anhídrido sulfúrico, poniendo en contacto el efluente gaseoso con la solución precedentemente oxidada, siendo el tiempo de contacto gas-líquido del orden del segundo, compren



dido en general entre 0,5 y 3 segundos, y una parte del ácido sulfúrico diluido, habiendo perdido su potencial oxidante tras la desulfuración del efluente gaseoso, es recirculada directamente a la cabeza de la primera etapa de oxidación. Otra parte del ácido sulfúrico, habiendo perdido su potencial oxidante, es concentrada a una concentración superior al 90%, por intercambio térmico en contracorriente con el efluente gaseoso antes de la desulfuración.

Se ha hallado que el procedimiento para depurar efluentes gaseosos por lavado con ácido sulfúrico en presencia de oxígeno ozonizado no es industrialmente válido mas que con una doble condición en cuanto a la forma de realización. Es necesaria la presencia de un catalizador en el ácido sulfúrico, y las oxidaciones de este catalizador y del anhídrido sulfuroso deben ser realizadas en aparatos distintos.

Según una forma de ejecución del presente procedimiento, la cantidad de ozono utilizada es de 1 mol por cada 15 a 20 moles de anhídrido sulfuroso. Esta condición hace al procedimiento compatible con las exigencias económicas de la industria.

Según una forma preferente de realización, el catalizador es sulfato de manganeso empleado a razón de 0,5 a 5 g por litro de ácido sulfúrico, y en



particular con un contenido óptimo de 1 g por litro.

La temperatura del efluente gaseoso que en
tra en la etapa de desulfuración está comprendida en
5 tre 100 y 150°C, mientras que la temperatura de la so-
lución ácida, que contiene el catalizador, precedente-
mente oxidada, está comprendida entre 30 y 80°C.

La puesta en contacto del efluente gaseoso
y de la solución ácida oxidada, durante la etapa de
10 desulfuración por oxidación, puede ser realizada ven-
tajosamente en corrientes paralelas. Igualmente puede
ser efectuada en contracorriente.

Según una variante de ejecución, se puede
tomar en consideración liberar al efluente gaseoso de
15 partículas sólidas, por un borboteo independiente del
efluente en un líquido ácido, antes de la desulfura-
ción.

Con el fin de recuperar a título de sub-
producto un ácido de concentración suficiente, direc-
20 tamente comercializable, es necesario concentrar el
ácido sulfúrico que ha perdido su potencial oxidante,
y para ello se hace pasar el ácido diluido, en contra-
corriente, preferiblemente en una columna, con el efluen-
te gaseoso caliente que entra en la instalación. El -
25 efluente gaseoso se carga de agua y el ácido sulfúri-



co se concentra, y se recupera ácido de 90-95% en la parte baja de la columna. Cuando el ácido está suficientemente concentrado, la mayor parte del catalizador arrastrado en el ácido sulfúrico es separada por cristalización y decantación, a temperatura ambiente. El catalizador recuperado es recirculado e introducido de nuevo en la solución diluída de ácido sulfúrico, antes de la oxidación con oxígeno ozonizado.

10 El caudal de efluente gaseoso en relación al de ácido sulfúrico, durante la fase de desulfuración, se elige ventajosamente entre 1000 y 50, de preferencia entre 300 y 100.

15 La presente invención tiene igualmente por objeto cualquier instalación para efectuar el procedimiento antes citado, y sobre todo cualquier instalación que comprenda principalmente tres recintos, de preferencia del tipo columna. Uno de estos recintos favorece el contacto entre la solución diluída de ácido sulfúrico, que contiene el catalizador, y el oxígeno ozonizado; el segundo recinto favorece el contacto entre el efluente gaseoso a depurar y la solución de ácido sulfúrico precedentemente oxidada; y un tercero favorece el contacto entre una parte de 20 la solución de ácido sulfúrico, que ha perdido su po 25



tencial oxidante, y el efluente gaseoso caliente antes de la desulfuración. La instalación comprende además medios de ozonización del oxígeno, así como medios de introducción y recirculación de líquidos y gases, y medios de almacenamiento.

Se da a continuación un ejemplo que ilustra la invención a título no limitativo.

Ejemplo

La experimentación cuyos resultados se consiguen en el ejemplo se efectúa en un aparato que comprende 3 columnas de vidrio pirex, provistas de anillos "Raschig" del mismo material. Se eligen columnas de 1 metro de longitud con un diámetro de 100 mm, siendo el de los anillos 10 mm. La circulación de los líquidos en las 3 columnas es asegurada por bombas de vidrio. Se puede considerar igualmente el empleo de columnas de platos.

En la figura del dibujo adjunto, el oxígeno que circula por el conducto (1) es ozonizado en el ozonizador (2). El oxígeno ozonizado, con un contenido de 1 a 3% de ozono, transportado por el conducto (3), es introducido en la parte superior de la columna (4) de oxidación, y la solución de ácido sulfúrico, de concentración igual a 20% en peso, que contiene 1 g por litro de sulfato de manganeso, que circu-

20 JUL



la en el conducto (5), es introducida en la parte superior de dicha columna (4) de oxidación, de manera que se obtenga un reparto regular. La oxidación del sulfato de manganeso y la ozonización del ácido se efectúan en la columna (4).

Después del paso del oxígeno ozonizado a la columna (4), el oxígeno no consumido -la mayor parte- es enviado de nuevo al ozonizador por el conducto (3A), siendo suministrado el complemento por una fuente exterior.

La solución de ácido sulfúrico oxidada retirada por la parte inferior de la columna (4) es enviada, mediante el conducto (6), a la parte superior de la columna (7) de desulfuración, en corrientes paralelas con el efluente gaseoso procedente del conducto (8). El efluente gaseoso es humo procedente de la combustión de combustibles pesados que contienen entre 1,5 y 6% de azufre. La concentración de SO_2 en el humo es de 1.000 a 3.500 p.p.m. en volumen (partes por millón en volumen).

En la columna (7) de desulfuración, la mayor parte del anhídrido sulfuroso contenido en el humo es oxidada a anhídrido sulfúrico, y este mismo es hidratado a ácido sulfúrico. El humo que sale por la parte inferior de la columna (7), por el conducto (9),



no contiene prácticamente más anhídrido sulfuroso.

Los humos y el ácido circulan en la columna (7) de desulfuración en corrientes paralelas, con una relación de caudales humo/ácido del orden de 100 a 50. Este valor óptimo es válido para el tipo de columna elegido, ya que depende del tiempo de contacto y por tanto de las dimensiones de la columna. En el ejemplo, el tiempo de contacto gas-líquido es de 1 segundo. La temperatura de los humos que entran en la columna de desulfuración es de 100 a 150°C. La temperatura del ácido es de 30 a 80°C.

La solución de ácido sulfúrico recuperada en la parte inferior de la columna (7), retirándola por el conducto (10), es enviada al recipiente (11) de almacenamiento. Una parte de esta solución de ácido sulfúrico, habiendo perdido su potencial oxidante, es inyectada de nuevo a la cabeza de la columna (4), mediante el conducto (5).

Otra parte de la solución de ácido sulfúrico recuperada es enviada mediante el conducto (12) a la cabeza de la columna (13) de concentración de ácido, en contracorriente con el humo a depurar introducido por el conducto (14). El humo, que llega a una temperatura suficientemente caliente - 200 a 300°C - a la instalación, se carga de agua y el aci



do se concentra, de manera que se recupera en (15) ácido sulfúrico del 90-95%, en la parte baja de la columna (13). El ácido concentrado es almacenado en (16). Una parte del sulfato de manganeso contenido
 5 en el ácido es recuperada por cristalización y decantación a temperatura ambiente. El catalizador recuperado es recirculado.

La cantidad de anhídrido sulfuroso contenido en el humo es medida a la entrada y a la salida de la columna (7).
 10

Para poner en evidencia la eficacia del procedimiento se definen dos relaciones:

$$PD = \frac{SO_2 \text{ (entrada)} - SO_2 \text{ (salida)}}{SO_2 \text{ (entrada)}} \times 100 = \text{Proporción de depuración}$$

$$R_0 = \frac{\text{moles de } SO_2 \text{ eliminados}}{\text{moles de } O_3 \text{ introducidos}} = \text{Rendimiento de la oxidación}$$

15

La proporción de depuración y el rendimiento de la oxidación son PD = 90-95% para $R_0 = 15$ a 20.

20 Los resultados obtenidos ilustran las ventajas del procedimiento poniendo en evidencia una oxidación rápida del catalizador -sales de manganeso contenidas en el ácido sulfúrico-, una recirculación



posible del oxígeno no utilizado, y la obtención de un ácido sulfúrico del 30%, directamente comercializable.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia, el 31 de Mayo de 1.972, bajo el número EN 7219426, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

10 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Procedimiento de depuración de efluentes gaseosos que contiene principalmente como impurezas óxidos de azufre, y en particular anhídrido sulfuroso, por oxidación con oxígeno ozonizado, en dos etapas distintas, en presencia de un catalizador, ca
20 racterizado porque: a) en una primera etapa se oxida una solución de ácido sulfúrico, de concentración comprendida entre 10 y 40%, que contiene una cantidad ca

Handwritten signature
~~13-7-73~~



talítica de una sal de un metal de transición tal como manganeso e hierro, mediante oxígeno ozonizado con un contenido de 1 a 3% de ozono, siendo recirculado a la ozonización el oxígeno no utilizado; b) en una segunda etapa distinta se oxida el anhídrido sulfuroso a anhídrido sulfúrico, por puesta en contacto del efluente gaseoso con la solución precedentemente oxidada, estando comprendido el tiempo de contacto gas-líquido entre 0,5 y 3 segundos, siendo recirculada directamente a la cabeza de la primera etapa de oxidación una parte del ácido sulfúrico que ha perdido su potencial oxidante tras la desulfuración del efluente gaseoso; c) otra parte del ácido sulfúrico que ha perdido su potencial oxidante es concentrada, por intercambio térmico en contracorriente con el efluente gaseoso antes de la desulfuración.

2ª.- Procedimiento de depuración de efluentes gaseosos, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la cantidad de ozono utilizada es de 1 mol por cada 15 a 20 moles de anhídrido sulfuroso.

3ª.- Procedimiento de depuración de efluentes gaseosos, según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el catalizador es sulfato de manganeso en solución en ácido sulfúrico, a razón de 0,5 a 5 g por litro.

20 JUL 1973



4^a.- Procedimiento de depuración de efluentes gaseosos, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la solución de ácido sulfúrico de concentración próxima al 20% contiene aproximadamente 1 g de sulfato de manganeso por litro.

5
10
15
20
25
5^a.- Procedimiento de depuración de efluentes gaseosos, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la temperatura del efluente gaseoso que entra en la etapa de oxidación del anhídrido sulfuroso a anhídrido sulfúrico está comprendida entre 100 y 150°C, y la de la solución ácida precedentemente oxidada está comprendida entre 30 y 80°C.

15
20
25
6^a.- Procedimiento de depuración de efluentes gaseosos, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en la segunda etapa de oxidación el efluente gaseoso y la solución de ácido son puestos en contacto en corrientes paralelas.

25
7^a.- Procedimiento de depuración de efluentes gaseosos, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en la segunda etapa de oxidación el efluente gaseoso y la solución de ácido son puestos en contacto en contracor-

13-7-73

- 15 -



rriente.

5 8^a.- Procedimiento de depuración de efluen-
tes gaseosos, según cualquiera de las reivindicacio-
nes 1 a 7, caracterizado porque el efluente gaseoso
es liberado de partículas sólidas antes de la desul-
guración, por un borboteo independiente en un líqui-
do ácido.

10 9^a.- Procedimiento de depuración de efluen-
tes gaseosos, según cualquiera de las reivindicacio-
nes 1 a 8, caracterizado porque cuando la concentra-
ción del ácido sulfúrico es entre 90 y 95%, la mayor
parte del catalizador arrastrado en el ácido sulfú-
rico concentrado es separada por cristalización y
15 decantación, a temperatura ambiente, y luego es re-
circulada.

20 10^a.- Procedimiento de depuración de efluen-
tes gaseosos, según cualquiera de las reivindicaciones
1 a 9, caracterizado porque durante la desulfuración
el caudal de efluente gaseoso, en relación al del
ácido, está comprendido entre 1000 y 50, de prefe-
25 rencia entre 300 y 100.

11^a.- Instalación para la realización
del procedimiento según cualquiera de las reivindi-
caciones 1 a 10, caracterizado porque comprende prin-
cipalmente tres recintos, de preferencia del tipo co-
25

SM



5 lumna de relleno o columna de platos; uno de los
 recintos favorece el contacto entre la solución
 diluída de ácido sulfúrico que contiene el cata-
 lizador, y el oxígeno ozonizado; el segundo re-
 cinto favorece el contacto entre el efluente ga-
 seoso a depurar y la solución de ácido sulfúrico
 precedentemente oxidada; favoreciendo un tercer re-
 cinto el contacto entre una parte de la solución de
 10 ácido sulfúrico que ha perdido su potencial oxidan-
 te, y el efluente gaseoso caliente antes de la de-
 sulfuración; y la instalación comprende además me-
 dios de ozonización del oxígeno, así como medios de
 introducción y recirculación de los líquidos y ga-
 ses, y de almacenamiento.


15 12ª.- Procedimiento de depuración de
 efluentes gaseosos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria
 que antecede, representado en los dibujos que se acom-
 pañan y para los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de diecisiete hojas
 escritas a máquina por una sola cara.


Madrid, 20 JUL 1973

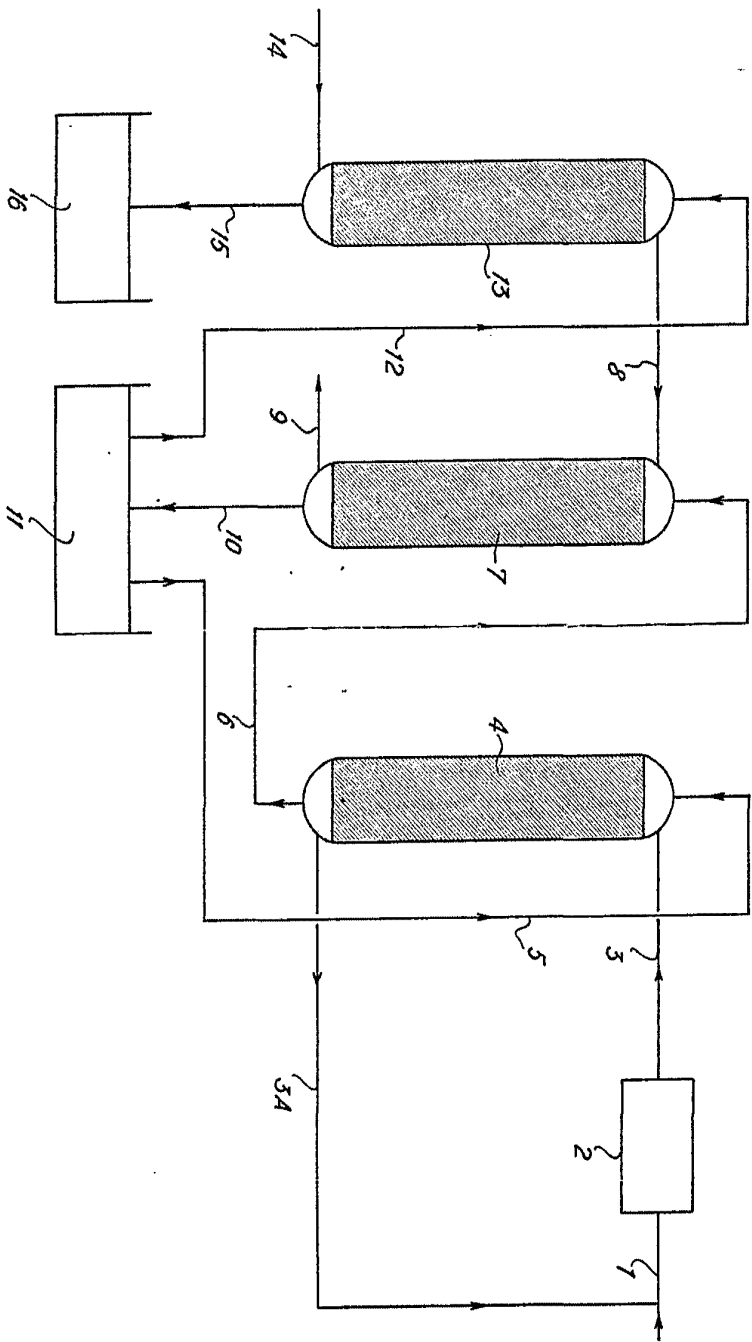
P.A.
 Alberto de la Torre
 For [illegible]



13-7-73

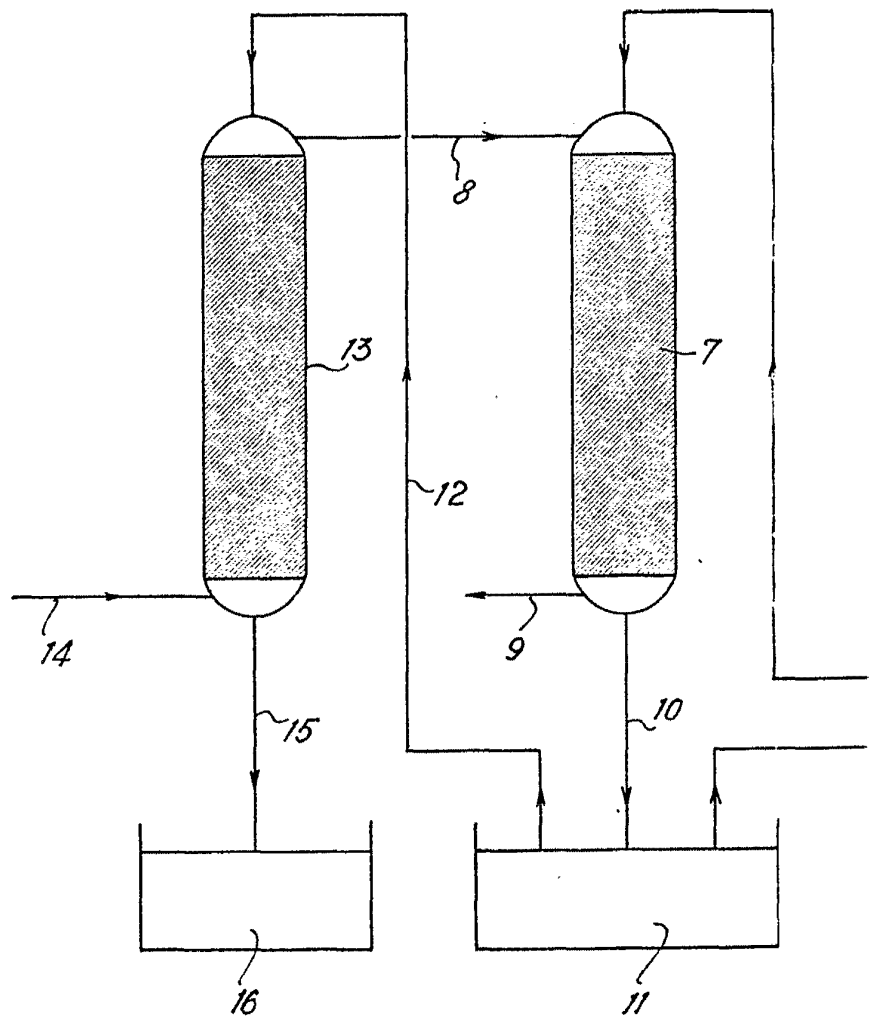
FBG

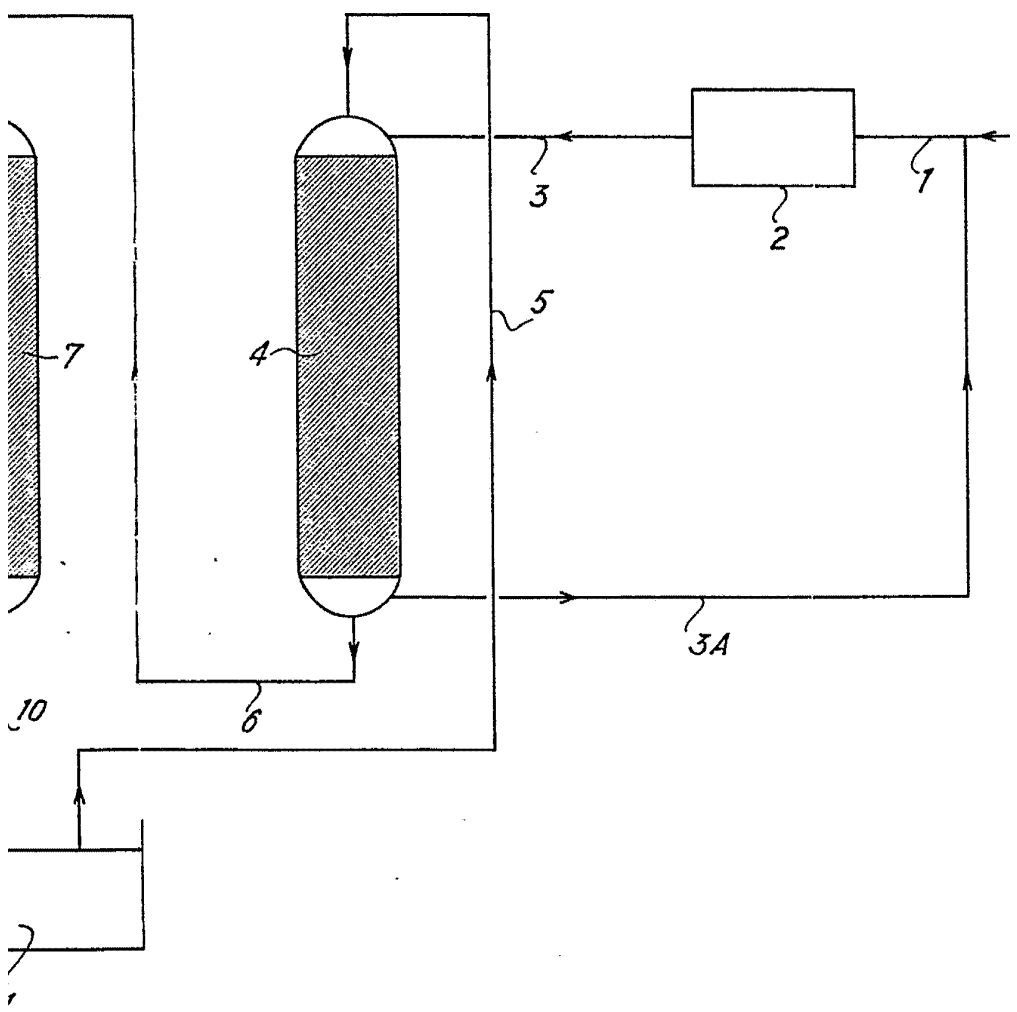




Ambr







Amber