

417005



P.- 53.921

E 69/72 British Patent
1.017 661

417095

Int. Cl. ² COLB

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

en ESPAÑA

por DIEZ años

A nombre de BRITISH TITAN LIMITED

entidad británica

establecida en Haverton Hill Road, Billingham,
Teesside, Inglaterra

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE
DIOXIDO DE AZUFRE".

(Clase Internacional COLb)

10-12-73

- 1 -

417095



La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la producción de dióxido de azufre.

5 En la memoria descriptiva de la patente británica Núm. 800.410, de la solicitante, y su patente de adición Núm. 834.324, se describen y reivindican procedimientos para la producción de suspensiones acuosas de sulfato ferroso monohidratado, teniendo tales suspensiones una concentración global comprendida entre la de una solución saturada y la representada por la relación $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. De acuerdo con la memoria descriptiva principal, tal suspensión se puede secar por pulverización para producir un material granular sólido. Este último se puede tostar en presencia de un agente reductor, por ejemplo
10
15 carbono, hasta que se descompone para dar dióxido de azufre y óxidos de hierro.

Una desventaja de un tal método de producción de dióxido de azufre a partir de sulfato ferroso monohidratado secado por pulverización estriba en que el secado por pulverización de tales suspensiones requiere el uso de una cantidad considerable de equipo costoso y también el aporte de una cantidad considerable de calor para evaporar el agua contenida en las suspensiones.
20

Otra desventaja de un tal método de producción de dióxido de azufre es que, si bien la etapa de tosta-
25

417095



ción se lleva a cabo del modo más eficiente en un reactor de lecho fluidizado, el producto secado por pulverización de las suspensiones arriba descritas no es realmente muy adecuado para la tostación ni siquiera en un
5 lecho fluidizado, como se explicará a continuación.

El producto inicial secado por pulverización se encuentra en general en forma de esferas, las cuales pueden ser huecas y fluir libremente, y que tienen un tamaño relativamente uniforme (siendo los diámetros de
10 las esferas generalmente del orden de 80 micras, y teniendo el 97% diámetros menores de 200 micras). Este tamaño es, sin embargo, algo ilusorio, ya que estos productos esféricos iniciales son extremadamente frágiles y se pueden considerar como agregados de partículas que
15 tienen diámetros de aproximadamente 5 micras. Las partículas de 80 micras se pueden fluidizar para formar un lecho fluidizado. Sin embargo, cuando estos productos esféricos particulares se fluidizan en un tostador, la desintegración de los agregados tiene lugar con gran rapidez, y el polvo fino producido es arrastrado fácilmente fuera del reactor antes de tener tiempo para descomponerse. En la operación de un tal procedimiento de fluidización, por consiguiente, se ha encontrado necesario trabajar con velocidades de fluidización muy bajas y, en
20 consecuencia, están implicadas áreas de solera muy gran-
25

417095



des y grandes desembolsos de capital.

Un método para superar las dificultades asociadas con el empleo de este material se describe y reivindica en la Memoria Descriptiva de Patente Británica Núm. 884.703 asimismo pendiente, de los mismos autores, en la cual se utiliza una masa de partículas inertes en el lecho fluidizado para retener el polvo fino hasta que el mismo pueda reaccionar. No obstante, son deseables mejoras adicionales en esta cadena global de tratamientos.

Es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para la producción de dióxido de azufre en el que el dióxido de azufre se produce directamente a partir de las suspensiones de sulfato ferroso monohidratado preparadas por los métodos descritos y reivindicados en las memorias descriptivas Núms. de las patentes británicas 800.410 y 834.324, en el que se eliminan la necesidad del secado por pulverización y las dificultades en la retención del producto resultante secado por pulverización en un tostador.

De acuerdo con ello, la presente invención es un procedimiento para la producción de dióxido de azufre, que comprende formar una suspensión de sulfato ferroso monohidratado por el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones de las patentes británicas Núm.

417095



800.410 ó Núm. 834.324, tostar una mezcla de la suspensión acuosa de sulfato ferroso monohidratado, un combustible y un gas oxigenante a una temperatura superior a aquélla a la que los constituyentes de la
5 mezcla comienzan a reaccionar para formar dióxido de azufre.

El empleo de la suspensión de sulfato ferroso monohidratado proporciona muchas ventajas. Por ejemplo, la suspensión se manipula fácilmente, v.g. por
10 bombeo, y se ha encontrado que la misma puede ser transferida fácilmente a un tostador de lecho fluido sin ocasionar la formación de grandes agregados en el lecho. Además, aquélla puede formarse sin empleo de equipo costoso, tal como un secador de pulverización, y requiere
15 únicamente una pequeña cantidad de calor para su preparación, es decir, la cantidad suficiente para mantener la suspensión espesa por encima de una temperatura de aproximadamente 64°.

Es posible que la suspensión pueda contener
20 otras materias además del monohidrato, p.ej. un hidrato superior de sulfato ferroso. Así, pueden estar presentes pequeñas cantidades de hidrato superior que no se hayan convertido en sulfato ferroso monohidratado; éste puede ser el caso cuando la suspensión se consume
25 con gran rapidez.

417095



La suspensión de sulfato ferroso monohidratado debería mantenerse a una temperatura de al menos 64°C hasta su tostación, dado que el monohidrato tiende a ser inestable en agua por debajo de 64°C. Así,
5 aun cuando puede existir algo de monohidrato por debajo de esta temperatura, se pueden formar cantidades importantes de hidratos superiores.

La tostación puede tener lugar convenientemente a una temperatura comprendida dentro del intervalo que va desde 700 a 1100°C, preferiblemente entre
10 750 y 850°C. Por regla general, se encontrará muy eficiente una temperatura de 800°C. El agente oxigenante es cualquier agente que sea capaz de formar dióxido de azufre cuando reaccione de acuerdo con la presente invención.
15

La tostación de la suspensión de sulfato ferroso monohidratado se lleva a cabo preferiblemente en un tostador de lecho fluidizado, aun cuando es posible utilizar otro reactor, p.ej. un tostador de lecho turbulento. El tostador de lecho fluidizado, contiene un
20 lecho de partículas inertes fluidizadas por un gas oxigenante u otro gas, o por una mezcla de gases. La suspensión de sulfato ferroso monohidratado puede inyectarse, p.ej. como pulverización, en el interior o encima del lecho fluidizado.
25

417095



El gas oxigenante puede ser oxígeno propiamente dicho o una mezcla de oxígeno y gas inerte, p. ej. aire. Un gas inerte se puede introducir en el lecho por separado del gas oxigenante, bien sea para fluidizar el lecho o para contribuir a la fluidización del mismo, o para moderar la violencia de la reacción, si se desea.

Con objeto de mantener una temperatura adecuada en la zona de calentamiento del tostador, se introduce en la zona de calentamiento un combustible que reacciona exotérmicamente con el gas oxigenante. El combustible puede ser sólido, líquido o gaseoso. Ejemplos del combustible son carbono, por ejemplo hulla o coque finamente divididos; monóxido de carbono; aceite; materias que contengan azufre, por ejemplo azufre elemental o piritas de hierro.

Los combustibles tales como la hulla, el coque o el aceite no producen, por supuesto, dióxido de azufre en la combustión, y cuando se utilizan tales combustibles la totalidad del dióxido de azufre producido tiene que ser procedente de la suspensión espesa de sulfato ferroso monohidratado en el procedimiento de la presente invención. El gas producido en estas condiciones generalmente no es adecuado como fuente exclusiva de dióxido de azufre para el procedimiento

417095



de contacto destinado a la producción de ácido sulfú-
rico, debido a que la concentración de dióxido de azu-
fre es por regla general demasiado baja (generalmente
se prefieren para la producción de ácido sulfúrico por
5 el procedimiento de contacto corrientes gaseosas que
contengan al menos aproximadamente 6% de dióxido de a-
zufre). Dicho gas puede, sin embargo, tener valor como
diluyente para una corriente de gas que contenga dióxi-
do de azufre para uso en el procedimiento de contacto
10 en la cual la concentración del gas sea muy alta, por
ejemplo, la corriente de gas producida por la combus-
tión de azufre elemental en oxígeno.

Algunos combustibles carbonados, por ejemplo,
la hulla, presentan la desventaja de que producen óxi-
dos de nitrógeno en la combustión y éstos óxidos pare-
cen actuar como catalizadores para la combinación de
15 oxígeno y dióxido de azufre para formar humos de trió-
xido de azufre en los gases de chimenea. Esto ocasiona
un difícil problema de efluente en algunas áreas.

20 Por consiguiente, se prefiere utilizar un ma-
terial que contenga azufre como combustible en el pro-
cedimiento de la presente invención, en particular pi-
ritas de hierro.

25 Cuando se utiliza un tostador de lecho flui-
dizado en el presente procedimiento, es necesario que

417095



se utilice un sólido inerte finamente dividido como material del lecho. En el caso de un combustible tal como las piritas de hierro, que deja un residuo después de la combustión que se acumula en el lecho, puede ser necesario eliminar tal residuo del lecho bien sea durante el procedimiento o después de interrumpir el procedimiento.

El combustible se puede introducir en el tostador por separado de la suspensión de sulfato ferroso monohidratado. Alternativamente, puede ser deseable formar una suspensión espesa del combustible en la suspensión de sulfato ferroso monohidratado, e inyectar tal suspensión espesa en el lecho. El último método tiene la ventaja de que puede reducirse el número de entradas en la zona de calentamiento del tostador. Una ventaja adicional, en el caso de combustible sólido, es que la suspensión espesa puede ser más fácil de transportar que tal combustible sólido; así, dicha suspensión puede ser bombeada. Como otra alternativa, el combustible puede inyectarse en el interior del lecho y la suspensión espesa puede inyectarse encima del lecho.

Si un combustible sólido ha de convertirse en una suspensión espesa con la suspensión de sulfato ferroso monohidratado, para su inyección en el tostador, el combustible sólido tiene convenientemente un tamaño

417095



de partícula comprendido dentro del intervalo de 50 a 1000 micras, preferiblemente de 250 a 600 micras.

5 Cuando se dispone de un suministro abundante de un combustible que contiene azufre, tal como piritas de hierro, la superioridad del presente procedimiento es particularmente grande. A continuación se explicará la razón de esto:

10 En un tostador, por ejemplo del tipo de lecho fluidizado, el factor limitante en cuanto a la cantidad de combustible que puede descomponerse es la cantidad de gas que puede suministrarse al tostador, puesto que si la velocidad del gas suministrado al tostador es demasiado alta se produce un arrastre excesivo del lecho sólido. (La caída de presión a lo largo del sistema aumenta también con la velocidad creciente hasta que 15 el coste de suministro del aire se hace prohibitivo).

20 Evidentemente, es deseable hacer funcionar el tostador de tal manera que se produzca la cantidad máxima de dióxido de azufre y esto lleva consigo suministrar al tostador la cantidad máxima de combustible que contiene azufre, por ejemplo piritas de hierro, que pueda ser descompuesta por el suministro de gas oxigenante disponible. En estas condiciones, es necesario controlar la temperatura del lecho, ya que temperaturas excesivamente altas pueden causar reblandecimiento y sinte- 25

417095



rización de las partículas del lecho, en particular cuando las partículas se componen de óxido férrico derivado de piritas de hierro.

Una gran ventaja de la presente invención
5 es que la suspensión de sulfato ferroso monohidratado actúa como un agente de refrigeración sumamente efectivo, además de su función como productora de dióxido de azufre. Es éste un agente de refrigeración más efectivo de lo que sería un sulfato ferroso sólido, tal
10 como caparrosa o como el producto monohidratado secado por pulverización arriba mencionado de las patentes británicas de la solicitante Núms. 800.410 y 834.324. La caparrosa (sulfato ferroso heptahidratado) sería sumamente difícil de llevar como alimentación a un tostador,
15 dado que el material no fluye libremente y es excesivamente difícil de manipular. Además, al contrario que el monohidrato, tiende a formar grandes agregados en el lecho y, finalmente, interrumpirá la fluidización del mismo. Dicho sulfato ferroso monohidratado secado por pul-
20 verización es mucho más costoso, ya que su preparación requiere aparatos de coste elevado en forma de un secador por pulverización y requiere también el suministro de calor procedente de una fuente externa para realizar el secado por pulverización.

25 El gas oxigenante utilizado en el presente

417095



procedimiento puede utilizarse en frío o precalentado. Si se precalienta, por ejemplo a una temperatura comprendida dentro del intervalo que va desde aproximadamente 350°C a 450°C, se puede descomponer una mayor cantidad de suspensión espesa de sulfato ferroso monohidratado, debido al calor adicional introducido en el lecho. El precalentamiento puede, sin embargo, causar dificultades en el diseño del tostador, dado que los medios para introducir el gas precalentado tienen que ser resistentes a la acción del gas a estas temperaturas.

El dióxido de azufre producido por el presente procedimiento se utiliza convenientemente en la producción de ácido sulfúrico. Para este fin, los gases se enfrían inicialmente haciéndolos pasar a través de una caldera de recuperación de calor en la cual aquellos se enfrían a aproximadamente 350°C y subsiguientemente a través de un sistema de ciclón en el cual se eliminan los sólidos suspendidos que quedan en el gas después de su paso a través de la caldera de recuperación de calor. Los gases se hacen pasar después a través de un refrigerante de evaporación, en el que se enfrían en una torre que recibe una pulverización de agua recirculada en un sistema cerrado. En esta torre, los gases se enfrían desde una temperatura inferior a 350°C hasta aproximadamente 70°C.

417095



Desde el refrigerante de evaporación, estos gases se hacen pasar en dirección ascendente a través de una torre de refrigeración en la cual existe un flujo de agua en contracorriente. En esta operación, los gases se enfrían a una temperatura de aproximadamente 35°C. Se ha encontrado deseable hacer pasar el agua procedente de esta última operación de enfriamiento a una torre de arrastre con vapor, la cual es esencialmente una torre en la que el agua fluye en dirección descendente a través de una cámara en contracorriente con un gas de arrastre en forma de una corriente de aire que pasa en dirección ascendente a través de la misma. El gas de arrastre arrastra consigo el dióxido de azufre disuelto en el agua, y subsiguientemente se incorpora a la corriente principal de gas procedente de la torre de refrigeración y que se dirige a la torre de secado con ácido sulfúrico mencionada en el párrafo siguiente.

Los gases que salen de la torre de refrigeración a aproximadamente 35°C, tienen un contenido de dióxido de azufre de hasta aproximadamente 15% en volumen con un contenido de oxígeno que generalmente es del orden de 0 a 3% en volumen (usualmente no más de 6%). Estos gases se mezclan, como se ha indicado arriba, con el gas de arrastre utilizado para eliminar el dióxido



417095

de azufre del agua de refrigeración. Se admite también aire adicional, si se requiere, para alcanzar un contenido de oxígeno de al menos la mitad, y preferiblemente de una a dos veces el contenido de dióxido de azufre. Los gases están entonces disponibles para su conversión inmediata en ácido sulfúrico haciéndolos pasar en primer lugar a través de una torre de secado con ácido sulfúrico y subsiguientemente a través de un convertidor, de acuerdo con el procedimiento convencional.

Se ha encontrado que el sulfato ferroso monohidratado, tal como se encuentra en la suspensión producida de acuerdo con la memoria descriptiva de la patente británica Núm. 800.410, de la solicitante, tiene un tamaño de partícula particularmente pequeño, p. ej. de 1 micra o menor. Por consiguiente, es particularmente sorprendente que tal material pueda ser tostado en una corriente de gas que se mueve rápidamente, tal como sucede en un lecho fluidizado. Podría esperarse que tales partículas finas fuesen arrastradas fuera del reactor antes de tener tiempo para reaccionar, pero sorprendentemente se ha encontrado que no sucede esto.

Los ejemplos que siguen muestran métodos de realización de la presente invención.

417095



EJEMPLO 1

Un tostador de lecho fluidizado convencional que tenía una solera de 4,88 m de diámetro (con una isla central de 1,83 m de diámetro) se llenó hasta una
5 altura comprendida entre 1,22 y 1,52 m con óxido férrico finamente dividido (derivado de sulfato ferroso tostado) que tenía un tamaño de partícula de aproximadamente 100 a 400 micras.

Seguidamente se hizo pasar aire, precalentado a una temperatura de aproximadamente 300°C, a través del tostador a un caudal de aproximadamente 62,3 m³
10 por minuto por un gran número de toberas existentes en la base del tostador para fluidizar el lecho. Las toberas estaban construidas de tal modo que impidiesen que
15 el material del lecho pasase a la caja de viento situada bajo las toberas.

Se introdujo luego aceite en el lecho y se procedió al encendido, dejando que la temperatura del lecho se elevase a aproximadamente 825°C. Se interrumpió entonces la alimentación de aceite, y se inyectó
20 en el lecho una suspensión acuosa espesa que contenía 40% en peso de piritas de hierro finamente divididas y 26% en peso de sulfato ferroso monohidratado (expresado en sulfato ferroso) fabricado por el procedimiento
25 de la patente británica Núm. 800.410, a través de dos



tubos de 6,35 mm de diámetro interior que penetraban una distancia de aproximadamente 30 cm en el interior del lecho y que estaban situados a una distancia de aproximadamente 30 cm por encima de la base del lecho.

5 La suspensión espesa alimentada a estos tubos se mantenía como tal suspensión por medio de circulación continua en el depósito de almacenamiento.

La temperatura del lecho descendió inicialmente a aproximadamente 800°C, y después de ello permaneció constante en este valor durante toda la operación.

10 El análisis del gas efluente procedente del tostador demostró que el mismo contenía en volumen 11,2% de dióxido de azufre, y 4% de oxígeno, junto con nitrógeno, vapor de agua y trazas de trióxido de azufre.

15

EJEMPLO 2

Un tostador de lecho fluidizado convencional que tenía una solera de 4,88 m de diámetro (con una isla central de 1,83 m de diámetro) se llenó hasta una altura comprendida entre 1,22 y 1,52 m con óxido férrico finamente dividido (procedente de sulfato ferroso tostado) que tenía un tamaño de partícula de aproximadamente 100 a 400 micras.

25 Se hizo pasar aire no calentado al interior del

417095



5 tostador a un caudal de aproximadamente $73,6 \text{ m}^3$ por minuto a través de un gran número de toberas existentes en la base del tostador para fluidizar el lecho. Las toberas estaban construidas de tal manera que impidiesen que el material del lecho pasase a la caja de viento situada bajo las toberas.

10 Se introdujo luego aceite en el lecho y se procedió al encendido, dejando que se elevase la temperatura del lecho. Se continuó la alimentación de aceite mientras que se introdujo en el tostador una suspensión acuosa espesa de sulfato ferroso monohidratado (en una cantidad equivalente a 44% de sulfato ferroso) fabricado por el procedimiento de la patente británica Núm. 800.410, a través de una sola abertura situada a aproximadamente
15 1,83 m por encima de la superficie del lecho de tal modo que la suspensión espesa cayese en forma de una pulverización sobre la superficie del lecho. La suspensión espesa alimentada al tostador se mantuvo como tal suspensión mediante circulación continua en el depósito de almacenamiento.
20

La temperatura del lecho se mantuvo a aproximadamente 760°C .

25 El análisis del gas efluente del tostador demostró que contenía, en volumen, 2,7% de dióxido de azufre y 3,3% de oxígeno, junto con nitrógeno y vapor de

417095



agua.

REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un procedimiento para la preparación de dióxido de azufre, que comprende formar una suspensión de sulfato ferroso monohidratado por el procedimiento definido en la parte descriptiva, y tostar una mezcla de la suspensión acuosa de sulfato ferroso monohidrata-
15 do, un combustible y un gas oxigenante a una temperatura superior a aquélla a la que los constituyentes de la mezcla comienzan a reaccionar para formar dióxido de azufre.

20 2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que la tostación se lleva a cabo en un tostador de lecho fluidizado que contiene un lecho de partículas inertes fluidizadas por el gas oxigenante y/u otro gas, y la suspensión de sulfato ferroso monohidratado se inyecta en forma de pulverización en el interior o por encima del lecho fluidizado.

25 3ª.- El procedimiento de la reivindicación 2ª,



417095



en el que el combustible y la suspensión de sulfato ferroso monohidratado se inyectan juntos en el lecho, en forma de una suspensión espesa de un combustible sólido en la suspensión.

5 4ª.- El procedimiento de la reivindicación 3ª, en el que el combustible sólido tiene un diámetro de partícula comprendido entre 50 y 1000 micras.

10 5ª.- El procedimiento de la reivindicación 4ª, en el que el diámetro de partícula es de 250 a 600 micras.

6ª.- El procedimiento de la reivindicación 2ª, en el que el combustible se inyecta en el interior del lecho y la suspensión de sulfato ferroso monohidratado se inyecta por encima del lecho.

15 7ª.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el que la tostación tiene lugar a una temperatura de 700 a 1000°C.

20 8ª.- El procedimiento de la reivindicación 7ª, en el que la tostación tiene lugar a una temperatura de 750 a 850°C.

9ª.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, en el que el gas oxigenante es oxígeno, bien sea solo o en mezcla con otro gas u otros gases.

25 10ª.- El procedimiento de cualquiera de las



417095

21 OCT



reivindicaciones 1ª a 9ª, en el que el combustible es un material que contiene azufre.

5

11ª.- El procedimiento de la reivindicación 10ª, en el que el combustible está constituido por piritas de hierro.

12ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DIOXIDO DE AZUFRE.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an tecede, y para los fines que se han especificado.

10

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

Madrid, 21 OCT. 1975

P.A.

Alderico de Elizalde
Por Poder.

18.10.75
ACM.