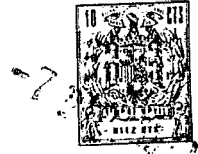


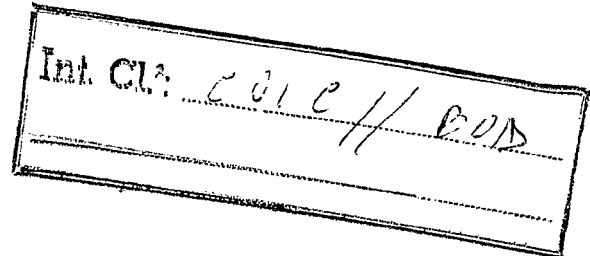
420357



P-55.759

BB 250  
1134/73

MEMORIA DESCRIPTIVA



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de PRODUITS CHIMIQUES UGINES KUHLMANN

sociedad anónima francesa

establecida en 25, Boulevard de l'Amiral Bruix, París,  
Francia

por: "UN PROCEDIMIENTO DE OXIDACION DE SOLUCIONES ACUO  
SAS DE SULFITO Y DE BISULFITO DE AMONIO"

(Clase Internacional C01b)

1-12-1973

- 1 -

20357



La presente invención se refiere a la oxidación catalítica de soluciones acuosas de sulfito y de bisulfito de amonio, y más particularmente a aquéllas de dichas soluciones que se forman durante la utilización de ciertos procedimientos de eliminación de los óxidos de azufre en los humos.

Numerosas instalaciones industriales, como las unidades de fabricación de ácido sulfúrico, las centrales eléctricas alimentadas por carbón o por productos petrolíferos, etc., lanzan a la atmósfera gases residuales que contienen óxidos de azufre y en particular dióxido de azufre. Para suprimir la contaminación que resulta de ello, se han propuesto numerosos procedimientos de eliminación del dióxido de azufre contenido en los humos. Entre ellos, han atraído poderosamente la atención los procedimientos que utilizan amoníaco. Todos ellos conducen a la formación de una solución acuosa que contiene una mezcla de sulfito y de bisulfito de amonio y de otras sales tales como el sulfato de amonio.

La solución acuosa de sulfito y de bisulfito se puede tratar de modos diferentes. Por ejemplo, puede calentarse a vacío para que se desprenda el dióxido de azufre contenido en ella y enriquecerla así en sulfito de amonio. Se puede tratar esta solu

420357



ción con ácido sulfúrico para desprender la totalidad del dióxido que contiene la misma y obtener una solución de sulfato de amonio. En la patente francesa 1.557.835, se ha propuesto el tratamiento de la solución con cal para desprender el amoníaco que contiene; se precipita entonces una mezcla de sulfito y de sulfato de calcio.

Este último procedimiento, muy atractivo desde el punto de vista económico, tropieza con las dificultades de evacuación del precipitado de sales de calcio. Efectivamente, si este precipitado se pone en suspensión en el agua de los ríos, conduce a una disminución de la cantidad de oxígeno disuelto en el agua, al ser consumido por la oxidación del sulfito a sulfato. Resulta, por tanto, indispensable eliminar los sulfitos antes de la evacuación. Es sabido que, por calentamiento al aire hacia 600 a 700°C, el sulfito de calcio se oxida a sulfato, pero esta operación es costosa, tanto en consumo de calorías como en inversiones.

Se ha pensado, por consiguiente, en eliminar los sulfitos por oxidación con aire, directamente en la solución de las sales de amonio, antes de la introducción de la cal. Desgraciadamente, en una solución de sulfito y bisulfito de amonio, la oxidación

420357



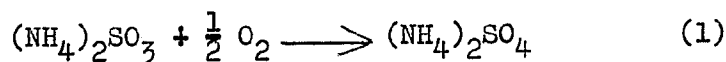
a sulfato por borboteo de aire es muy lenta y, por es  
to mismo, es inaplicable industrialmente.

5 El objeto de la presente solicitud de pa  
tente es un procedimiento de oxidación rápida de los  
iones sulfito y bisulfito contenidos en una solución  
de sulfito y bisulfito de amonio a iones sulfato.  
Otro objeto es la eliminación de los iones sulfito y  
bisulfito de una solución amoniaca procedente del la  
vado de gases residuales que contienen dióxido de azu  
10 fre, antes del tratamiento de la citada solución con  
cal.

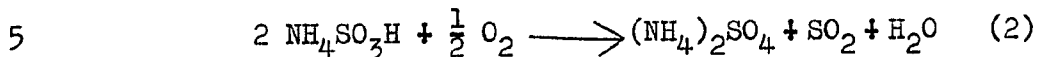
El procedimiento de acuerdo con la inven  
ción consiste en catalizar la oxidación por aire de  
una solución acuosa que contiene una mezcla de sulfi  
15 to y bisulfito de amonio, a una temperatura compendi  
da entre 0 y aproximadamente 50°C, a una presión com  
prendida entre aproximadamente 1 y 5 bares, por intro  
ducción, en la corriente de aire de oxidación, de una  
cantidad catalíticamente eficaz de tetróxido de nitró  
20 geno  $N_2O_4$ , estando comprendida la concentración de  
 $N_2O_4$  en el aire con preferencia entre 700 y 4000 par  
tes por millón en volumen.

Las reacciones utilizadas son diferentes  
según que se considere el sulfito o el bisulfito. Con  
25 el sulfito de amonio, la reacción es

42357



y, con el bisulfito de amonio:



La reacción (2) provoca un desprendimien  
to de  $\text{SO}_2$  que hace que sea imposible evacuar a la at-  
mósfera el aire procedente de la oxidación. Este aire,  
10 en el caso de la aplicación del presente procedimiento  
a la depuración de los humos, se mezcla con los humos  
a tratar. Se ha observado que la velocidad de la reac-  
ción (2) es muy inferior a la de la reacción (1). Por  
consiguiente, es preferible transformar el bisulfito  
15 de amonio en sulfito antes de proceder a la oxidación  
de la solución, lo que puede efectuarse por simple neu-  
tralización con amoníaco de la solución bisulfítica.

Se observará que los óxidos de nitrógeno  
utilizados como catalizador no intervienen en las reac-  
20 ciones (1) y (2). En realidad, son destruidos en el  
curso del tratamiento y pasan cuantitativamente al es-  
tado de nitrato de amonio.

La velocidad de la reacción está más o me-  
nos influenciada por varios factores:

25 - la concentración en sales de la solu-

420357



ción (la cual está comprendida entre 100 y 400 g/litro);

- la relación sulfito/bisulfito que, expresada por la relación molar  $\text{SO}_2/\text{NH}_3$ , varía entre 0,5 y 1;

- la concentración de óxidos de nitrógeno en el aire de oxidación;

- el tiempo de contacto del aire con la solución;

- el modo de dispersión del aire en la solución;

- la temperatura de la solución.

Se realiza la operación dispersando la corriente de aire en la solución. No siendo completo el consumo del oxígeno contenido en el aire introducido, la cantidad de aire utilizada representa un exceso con relación a la cantidad estequiométrica.

Dentro de los límites de concentraciones que varían desde 700 a 4000 partes por millón (0,07 a 0,4%), el aumento de la concentración de  $\text{N}_2\text{O}_4$  permite disminuir el exceso de aire desde aproximadamente 30 veces hasta aproximadamente 5 veces la cantidad estequiométrica. Esta disminución es aproximadamente proporcional a la concentración de  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Más allá de 4000 partes por millón, la disminución del exceso de

420357



aire se hace más lenta. Por debajo de 700 partes por millón, el exceso de aire se hace más importante.

5 Dentro de los límites de concentración de  $N_2O_4$  antes citados, se ha observado que la cantidad de producto oxidado era proporcional al peso de  $N_2O_4$  introducido por Kg de sulfito a tratar; es necesario introducir aproximadamente 40 g de  $N_2O_4$  por kilogramo de sulfito de amonio para obtener una oxidación aproximadamente completa.

10 En lo que se refiere a la temperatura, es preferible operar dentro de los límites de 20 a 50°C, permaneciendo la velocidad de reacción sensiblemente constante en este intervalo si los restantes factores son iguales por lo demás. Por debajo de 20°C, la reacción se hace cada vez más lenta. Por encima de 50°C, la reacción se hace también más lenta, lo cual es absolutamente sorprendente.

20 Como podía esperarse, el modo de dispersión del aire tiene una importancia muy considerable sobre la velocidad de oxidación y, por consiguiente, sobre el exceso de aire exigido por la oxidación. Se tiene interés en obtener una dispersión fina que aumente la superficie de la interfase aire-solución. La influencia de la presión no es notable, y un aumento de la presión no permite compensar una insuficiencia

25

420357



de la concentración de  $N_2O_4$ . Por ejemplo, en condiciones en que con 2% de  $N_2O_4$  la oxidación a presión atmosférica conducía a un grado de oxidación de 64%, una elevación de la presión hasta 5 bares no ha permitido  
5 sobrepasar un grado de 66%.

Los ejemplos que siguen ilustran, sin limitarlo, el procedimiento de la invención.

EJEMPLO I

10

En un recipiente de 500 ml, más ancho que alto, provisto de un doble fondo de vidrio sinterizado y de una entrada de aire bajo este doble fondo, se han introducido, a la presión atmosférica, 200 ml de solución acuosa de sulfito de amonio de concentración 350  
15 g/litro y se han inyectado, a través del doble fondo, 200 litros/hora de aire que contiene 0,4% en volumen de  $N_2O_4$ ; el borboteo de aire se ha mantenido durante 1 hora y, al cabo de este tiempo, el 98% del sulfito  
20 se había transformado en sulfato, habiendo sido la cantidad de  $N_2O_4$  introducida de 2,85 g en total, o sea 40 g/kg de sulfito presente en el momento inicial. El caudal de aire ha representado 6 veces la cantidad estequiométrica.

25



420357

EJEMPLO II

5 En el mismo recipiente utilizado en el  
Ejemplo I, y operando siempre a la presión atmosféri-  
ca, se han introducido de nuevo 200 ml de solución de  
sulfito de amonio de concentración 350 g/litro y se  
han hecho borbotear, durante dos horas, 400 litros/hora  
de aire que contenía 0,07% en volumen de  $N_2O_4$ . El  
10 grado de oxidación del sulfito ha sido, en estas condi-  
ciones, de 35% solamente.

EJEMPLOS III a VII

15 Para la realización de estos ejemplos, se  
ha utilizado un recipiente análogo al de los ejemplos  
I y II, pero dispuesto para permitir asegurar la circu-  
lación continua de la solución de sulfito de amonio,  
con ayuda de tubuladuras que permiten, respectivamente,  
la entrada y la salida de dicha solución, de tal modo  
20 que esta última pase sobre el doble fondo de vidrio  
sinterizado.

La capacidad del recipiente era de 1,5 li-  
tros en el caso de los ejemplos III y IV, y de 3 litros  
en el de los ejemplos V a VII.

25 Se ha utilizado, en todos los casos, una

420357

-701



solución acuosa de sulfito de amonio de concentración de 350 g/litro y se han hecho variar, de un ejemplo al otro, el caudal de esta solución, la presión en el aparato, el caudal de aire (que representaba 6 veces la  
5 cantidad estequiométrica en los ejemplos III y V a VII y 12 veces dicha cantidad en el ejemplo IV), y su contenido volumétrico en  $N_2O_4$ , conduciendo a una variación del peso de  $N_2O_4$  utilizado con relación al peso de sulfito en la solución inicial. Estos diversos  
10 parámetros están indicados para cada uno de los ejemplos en la tabla I siguiente, así como los grados de oxidación del sulfito a sulfato.



1037

1737

TABLA I

Ejemplo Núm.	Sol. de Sulfito		Presión	Aire		N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /sulfito g/kg	Grado de oxidación %
	Conc. g/l.	Caudal l./h.		Contenido en N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> %	Caudal l./h.		
III	350	0,5	atm.	0,4	500	40	95
IV	350	0,5	atm.	0,2	1000	40	98
V	350	1,0	atm.	0,2	1000	21	64
VI	350	1,0	atm.	0,4	1000	40	93
VII	350	1,0	5 bares	0,2	1000	21	66

5

10

15

10357

TABLA I

Ejemplo Núm.	Sol. de Sulfito		Presión	Aire		N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /sulfito g/kg
	Conc. g/l.	Caudal l./h.		Contenido en N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> %	Caudal l./h.	
III	350	0,5	atm.	0,4	500	40
IV	350	0,5	atm.	0,2	1000	40
V	350	1,0	atm.	0,2	1000	21
VI	350	1,0	atm.	0,4	1000	40
VII	350	1,0	5 bares	0,2	1000	21

5

10

15



10357

Aire	$N_2O_4$ /sulfito	Grado de oxidación
Caudal		
l./h.	g/kg	%
500	40	95
1000	40	98
1000	21	64
1000	40	93
1000	21	66

420357

-7



Estos resultados muestran que el grado de oxidación del sulfito a sulfato es principalmente función de la cantidad de  $N_2O_4$  utilizada con relación a la del sulfito inicialmente presente en la solución  
5 tratada, mientras que la presión operatoria no tiene prácticamente influencia alguna. En efecto, este grado de oxidación es del mismo orden de magnitud siempre que la relación de  $N_2O_4$  al sulfito es de 40 g/kg, mientras que desciende a un valor netamente más bajo cuando esta relación disminuye a la mitad, y no modifican  
10 do la elevación de la presión, en este último caso, el resultado obtenido.

Por otra parte, el ejemplo II muestra que, cuando se ha alcanzado el límite inferior de 700 partes por millón previsto para la concentración volumétrica de  $N_2O_4$  en el aire utilizado para la oxidación del sulfito, el grado de esta última ha disminuido de modo considerable, lo que pone de manifiesto que, por debajo de este límite, no se obtienen ya resultados  
15 industrialmente aceptables.  
20

#### EJEMPLO VIII

En un recipiente del mismo tipo que el  
25 utilizado para los ejemplos I y II, se han introducido

420357



200 ml de solución de sulfito de amonio de concentra-  
ción 100 g/litro y se ha hecho borbotear, con un caudal  
de 100 litros/hora, aire que contenía 0,4% de  $N_2O_4$ ; el  
borboteo ha durado 40 minutos y, al cabo de este tiem-  
5 po, el 97% del sulfito se había transformado en sulfa-  
to. La cantidad de  $N_2O_4$  introducida ha sido de 0,90  
g, es decir, 40 g/kg de sulfito presente en el momento  
inicial. El caudal de aire representaba 6 veces la  
cantidad estequiométrica.

10 Los resultados son, por tanto, del mismo  
orden que con una solución de sulfito más concentrada,  
siendo el tiempo de tratamiento, en cambio, más corto.

#### EJEMPLO IX

15 En un recipiente del mismo tipo que el  
utilizado para los ejemplos I y II, se han introduci-  
do 200 ml de una mezcla que contenía 200 g/litro de  
sulfito de amonio y 150 g/litro de bisulfito de amonio.  
20 Se ha hecho borbotear aire que contenía 0,4% de  $N_2O_4$   
a un caudal de 200 litros/hora. El borboteo ha du-  
rado 1 hora y se ha observado la desaparición del 98%  
del  $SO_2$  inicial. La mitad del  $SO_2$  procedente del bi-  
sulfito ha sido arrastrada en los gases que salen del  
25 aparato, en estado de  $SO_2$  gaseoso. Se ha encontrado,

420357



5 en forma de sulfato, el 75% del  $\text{SO}_2$  de partida. La cantidad de  $\text{N}_2\text{O}_4$  utilizada ha sido de 40 g/kg de sales (sulfito + bisulfito) contenidas en el momento inicial en la solución. El caudal de aire representaba 6 veces la cantidad estequiométrica.

EJEMPLO X

10 En un frasco de borboteo, se han introducido 200 ml de una solución que contenía 150 g/litro de bisulfito de amonio, 150 g/litro de sulfito de amonio y 50 g/litro de sulfato de amonio. Con ayuda de un vidrio sinterizado, se ha hecho atravesar esta solución por una corriente de aire cargado con 0,2% de  
15  $\text{N}_2\text{O}_4$  a un caudal de 200 litros/h. Al cabo de una hora, se han comprobado los grados de oxidación siguientes: bisulfito 20%, sulfito 78%.

20 Todos los ejemplos arriba indicados se han realizado a la temperatura ambiente, es decir entre 20 y 25°C. Se han repetido los ejemplos I y IX calentando la solución tratada a 40°C, sin observar diferencia notable en los resultados obtenidos.

25



420357

EJEMPLO XI

5 A 200 ml de una solución que contenía 200 g/litro de sulfito de amonio y 150 g/litro de bisulfito de amonio, se han añadido 26 ml de amoníaco de concentración 198 g de  $\text{NH}_3$  por litro, con agitación. Todo el bisulfito de amonio contenido en la solución se ha transformado así en sulfito.

10 La solución resultante se ha colocado en el mismo recipiente de tratamiento que se utilizó en el ejemplo I, y se ha hecho borbotear a través de esta solución, a un caudal de 220 litros/h, aire que contenía 0,4% de  $\text{N}_2\text{O}_4$ . El borboteo ha durado 1 hora, después de cuyo período se ha encontrado, en forma de sulfato, el 98,5% del  $\text{SO}_2$  de partida. La cantidad de  $\text{N}_2\text{O}_4$  utilizada ha sido de 42 g/kg de sales (sulfito + bisulfito) contenidas en el momento inicial en la solución. El caudal de aire representaba 6 veces la cantidad estequiométrica.

20 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Francia, el 13 de Noviembre de 1972, bajo el número 72 40.246, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25



420357

5

- REIVINDICACIONES -

10

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

15

1ª.- Un procedimiento de oxidación de soluciones acuosas de sulfito y de bisulfito de amonio por puesta en contacto de la solución a tratar con una corriente de aire de oxidación que contiene una cantidad catalíticamente eficaz de tetróxido de nitrógeno  $N_2O_4$ , caracterizado porque se efectúa dicha oxidación a una temperatura de 0 a aproximadamente 50°C, a una presión comprendida entre aproximadamente 1 y 5 bares, estando comprendida la concentración de  $N_2O_4$  en el aire de oxidación entre 700 y 4000 partes por millón en volumen.

25

1-12-73

Rg

420357



2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el aire cargado de óxido de nitrógeno se introduce en la solución a tratar en forma finamente dividida.

5

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque la cantidad de aire utilizada para la oxidación es de aproximadamente 5 a 30 veces la cantidad estequiométrica, siendo esta cantidad tanto menor cuanto mayor es la concentración de óxido de nitrógeno en el aire.

10

4ª.-Un procedimiento de oxidación de soluciones acuosas de sulfito y de bisulfito de amonio.

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

15

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

Madrid,

-7 010 1973

P.A.

Alberto de Cárdenas  
Per Fournier

1-12-73

*Ag*