

420775

-7 ENE. 1974

P.- 56.090

O. No. 30357

Sak 81 (Sintef)

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.:

COFE; BOLD

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de OLAV ERGA

de nacionalidad noruega

residente en Eikveien 7, 7000 Trondheim, Noruega

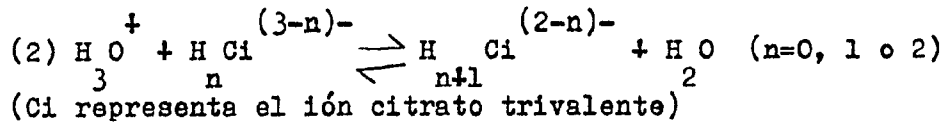
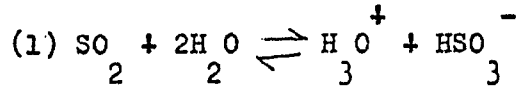
por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE SOLUCIONES  
ACUOSAS DE CITRATO SODICO".  
(Clase Internacional BOLD)

29.12.73  
C.M.H.

Este invento se refiere a un procedimiento para la purificación de soluciones acuosas de citrato sódico que han sido empleadas para la absorción de dióxido de azufre. Ha de entenderse que el término "purificación" tal como se emplea en la presente memoria descriptiva también comprende la recuperación de citrato sódico de soluciones contaminadas. También ha de entenderse que la expresión "citrato sódico" comprende citrato trisódico, citrato disódico así como citrato monosódico. La contaminación predominante es sulfato sódico, pero pueden también estar presente otras contaminaciones. Tales soluciones son por ejemplo las obtenidas cuando se emplean soluciones acuosas de citrato sódico como tampones para la absorción y recuperación de dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) de gases industriales, por ejemplo los gases de combustión procedentes de las centrales térmicas que emplean combustibles del petróleo o las convencionales de carbón vegetal, y los gases de horno procedentes de las factorías de ácido sulfúrico, las instalaciones de tipo Claus y los trabajos de fusión de cobre. En tales procedimientos la solución de absorción se hace circular a través de torres de absorción en las cuales la solución absorbe el  $\text{SO}_2$  con formación de iones bisulfito ( $\text{HSO}_3^-$ ), siendo los iones hidrógeno liberados fijados simultáneamente por los iones citratos.

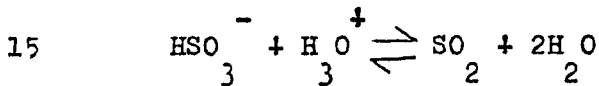
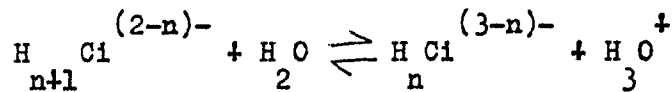
25

29.12.73  
C.M.H.



5 De la torre de absorción la solución se dirige a las instalaciones de regeneración. El procedimiento ordinario será tal que el dióxido de azufre se expulsa por medio de vapor de agua de la solución que se devuelve a la torre de absorción. En tales casos la regeneración tiene lugar en torres de separación y está basada en la reversibilidad de las reacciones 1 y 2.

10



Un procedimiento alternativo para la regeneración es permitir que el dióxido de azufre absorbido reaccione con sulfuro de hidrógeno para formar azufre elemental.

20

Se ha encontrado que el consumo de vapor de agua durante el procedimiento de separación puede reducirse aumentando la concentración de citrato. Pero dado que los citratos de sodio tienen una solubilidad limitada existirá un límite superior para la concentración de citrato.

25

Este límite depende del valor del pH de la solución, es decir del tipo de ion citrato, de las contaminaciones disueltas y de la temperatura. De este y de los procedimientos correspondientes se sabe que el consumo de vapor de agua específico aumenta generalmente con la disminución

5 de la concentración de  $SO_2$  en el gas de entrada.

Además del  $SO_2$  los gases en cuestión contendrán usualmente  $SO_2$  y partículas de ácido sulfúrico líquido.

10 Además puede formarse ácido sulfúrico en cantidades variables debido a la oxidación del  $SO_2$  en la fase líquida. Debido a estas circunstancias la fase líquida proporcionará una adición regular de ácido sulfúrico. Para contrarrestar que la adición de ácido sulfúrico reduzca la capacidad de amortiguamiento del pH de la solución de absorción, debe

15 añadirse un álcali que por ejemplo puede ser sosa cáustica (NaOH) o sosa ( $Na_2CO_3$ ). La cantidad equivalente de álcali neutralizará el ácido sulfúrico convirtiéndolo en sulfato de sodio. Este componente no será separado durante el procedimiento de separación.

20 Todos los procedimientos regenerativos de absorción conocidos para recuperar  $SO_2$  de corrientes gaseosas se encuentran con este problema, y es sabido que es problemático limitar la acumulación irreversible resultante de sulfato de metal alcalino en el líquido de absorción

25 hasta un nivel aceptable de concentración sin un consumo

considerable de agentes auxiliares (solución tampón y/o otros productos químicos), u operaciones de procedimiento complicadas.

5 En relación con el empleo de soluciones de ácido cítrico/citrato sódico para la absorción regenerativa y la recuperación de  $\text{SO}_2$  de gases de horno, las soluciones siguientes han sido sugeridas hasta ahora para el problema de sulfato:

- 10 a) Una corriente lateral de líquido de absorción se refrigera con un agente de enfriamiento de sal de Glauber cristalizada,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .
- b) El sulfato se precipita como  $\text{BaSO}_4$  de una corriente lateral para adición de una sal de bario soluble.
- 15 c) El sulfato se precipita como  $\text{SrSO}_4$  de una corriente lateral por adición de una sal de estroncio soluble.

Ha de indicarse que para todos estos métodos se han encontrado deficiencias considerables.

20 El método a) dará una eficacia útil solamente con concentraciones relativamente elevadas de sulfato de sodio en el líquido. Como ejemplo de solución tampón se ensayó la composición siguiente:

	Acido cítrico ( $\text{H}_3\text{Ci}$ )	1,0 mol por litro
25	NaOH	1,0 mol por litro

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,25 mol por litro

El enfriamiento de esta solución tampón desde 40°C dio como resultado el comienzo de la cristalización a 4,5°C y la precipitación del 12,7% del sulfato de sodio en la solución inicial después de 10 horas con buena agitación a 0°C. Un aumento de la concentración de sulfato sódico en el líquido hasta 0,50 moles por litro con el fin de mejorar el rendimiento de la precipitación dio como resultado el comienzo de la cristalización de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  a 10-11°C y una precipitación del 55,5% a 0°C.

Aunque la temperatura de la operación para el procedimiento de recuperación del  $\text{SO}_2$  técnico esté normalmente en niveles más elevados, por ejemplo aproximadamente 40°C para gases de hornos de fusión de cobre y 55°C para gases de centrales térmicas, el líquido debe ser estable también a temperaturas inferiores, de modo que no cause la cristalización del sulfato sódico en el caso de detención y problemas de funcionamiento subsiguientes. Esto quiere decir que normalmente no puede permitirse que la concentración de sulfato sódico sobrepase aproximadamente 0,50 moles por litro, y bajo condiciones de clima frío se mantiene ventajosamente por debajo de aproximadamente 0,25 moles por litro.

La cristalización directa del sulfato sódico requerirá por lo tanto el enfriamiento hasta aproximadamente

O<sub>2</sub>C para ser eficaz. Esto está tan próximo al punto de congelación de la solución propiamente dicha, que la consecución técnica será problemática. También requerirá una instalación de refrigeración.

5                    Se ha encontrado que la solubilidad del Na SO<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> no se altera sustancialmente empleando más soluciones tampones básicas que en el ejemplo anterior.

10                    El método b) es conocido que adolece del inconveniente de que da como resultado consumo de sales de bario, dado que las sales de bario solubles no pueden ser recuperadas del BaSO<sub>4</sub> por reacciones químicas sencillas.

15                    El método c) implica el riesgo de precipitar sulfito de estroncio, SrSO<sub>3</sub>, en la solución de absorción, particularmente cuando el procedimiento de absorción debe efectuarse a valores de pH elevados en donde la concentración de ion sulfito es importante. Esto es debido al hecho de que el SrSO<sub>3</sub> tiene una solubilidad considerablemente más baja que el SrSO<sub>4</sub>.

20                    Además de las deficiencias anteriores, los métodos a) - c) no afectan a los otros componentes los cuales durante muchos usos se acumularan en la fase líquida. Por ejemplo, para las centrales que funcionan con combustibles del petróleo se cita la siguiente descarga con los gases de horno por tonelada de combustible:

25                    80 kg de SO<sub>2</sub> (4% de S en el combustible)

1,25 kg de  $\text{SO}_3$   
13,5 kg de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ )  
0,08 kg de aldehidos

5 1,0 kg de partículas, que contienen entre otras cosas sales metálicas.

Para mantener la concentración de las contaminaciones en niveles que son útiles en la práctica, será necesario separar líquido regularmente del ciclo de circulación. El volumen retirado debe reemplazarse con solución tampón de citrato de nueva aportación. Las estimaciones muestran que este consumo de solución tampón puede ser más vital para el procedimiento.

Como ejemplo pueden considerarse los datos siguientes de una instalación:

15 Cantidad de  $\text{SO}_2$  expulsada desde la torre de separación: 100 kilomoles por hora.

Cantidad de sulfato añadida al líquido de absorción: 2 kilomoles por hora.

20 Concentración de citrato en el líquido de absorción: 1 kilomol por m<sup>3</sup>.

Concentración de sulfato máxima permitida en el líquido de absorción en vista del riesgo de precipitación : 0,25 kilomoles por m<sup>3</sup>.

25 La cantidad de solución de citrato que debe reemplazarse con solución de citrato de nueva aportación para mantener

la concentración de sulfato en el nivel deseado, puede ser calculada sobre la base de esto en :  $8 \text{ m}^3$  por hora.

5 El valor de la cantidad consumida (reemplazada) de citrato calculado como ácido cítrico a un precio de aproximadamente 1 dólar de EE.UU. por kilo será entonces (192xl,0x8) 1536 dólares de EE.UU. por hora.

10 La cantidad de sulfato añadida representa en el ejemplo anterior 2% en moles de la producción de  $\text{SO}_2$ , que es un valor razonable en vista de la experiencia de otros en relación con éste y procedimientos similares, por ejemplo la absorción en soluciones de sulfito/bisulfito sódico. Una consideración adicional del procedimiento del citrato indica que las posibilidades técnicas del procedimiento residen en llevar las pérdidas de citratos hasta 15 preferiblemente aproximadamente el 1% o menos de la cantidad de citrato en la solución de citrato consumida, es decir que como mínimo sea recuperada el 99% de la cantidad de citrato de la solución retirada. Previamente no ha sido posible conseguir esto de una manera técnicamente 20 satisfactoria. Por consiguiente ha sido necesario emplear procedimientos no satisfactorios en los cuales el sulfato sódico es la única contaminación que puede separarse sin pérdida sustancial de citrato.

25 Un método que podría concebiblemente resolver estos problemas es añadir una sal de calcio soluble tal

como  $\text{CaCl}_2$  al líquido retirado. El citrato y el sulfato presentes serían precipitados luego como sales cálcicas. La adición de ácido sulfúrico al precipitado disolvería el citrato pero no el sulfato. Tal procedimiento implicaría sin embargo un consumo considerable de productos químicos y también el riesgo de que la recirculación de pequeñas cantidades de iones calcio, que difícilmente podría evitarse, daría como resultado la precipitación del sulfato cálcico difícilmente soluble en el líquido de absorción.

El presente invento ofrece una solución inesperadamente sencilla al problema relacionado con la acumulación de contaminaciones en soluciones acuosas de citrato sódico empleadas como soluciones tampones en procedimientos industriales para la recuperación de  $\text{SO}_2$  de corrientes gaseosas. Tal como se ha mencionado anteriormente será deseable bajo condiciones climáticas frías mantener la concentración del sulfato sódico acumulado en un nivel bajo en tales soluciones, preferiblemente por debajo de 0,25 moles por litro. El invento hace esto posible con medios sencillos. También ofrece ventajas bajo condiciones en las que pueden ser permitidas las concentraciones de sulfato sódico más elevadas de modo que es todavía posible la precipitación de sulfato sódico por enfriamiento. Otras contaminaciones acumuladas en el líquido de absorción son

también separadas por el procedimiento sin pérdidas esenciales de solución tampón y sin el empleo de agentes químicos auxiliares.

5 De acuerdo con este invento se crea un procedimiento para la purificación de soluciones acuosas de citrato sódico que han sido empleadas para absorción de dióxido de azufre y luego se someten a una operación de separación para eliminar la mayor parte del dióxido de azufre absorbido. El procedimiento comprende las operaciones  
10 siguientes:

- A) La solución se evapora, se añade una siembra de citrato sódico a la misma, y se mantiene a una temperatura elevada para precipitar el citrato sódico que se separa y el cual puede emplearse en solución acuosas para la absorción de dióxido de azufre  
15 otra vez.
- B) La solución restante se enfría a 15°C o incluso menos para precipitar sulfato sódico que se separa,  
y
- 20 C) las aguas madres purificadas, que pueden emplearse para la absorción de dióxido de azufre otra vez, se someten opcionalmente a una evaporación adicional para precipitar más citrato sódico.

25 Las soluciones de citrato sódico empleadas para la absorción de dióxido de azufre de gases, tienen usual-

mente una concentración de 0,25 a 3,0 moles de citrato por litro, preferiblemente 0,5 a 2,0 moles por litro, en particular 1,0 a 1,75 moles por litro. El contenido de sulfato en las soluciones cuando se someten a purificación estará normalmente entre 0,1 y 1,0 mol por litro, particularmente 0,15 a 0,75 mol por litro. Cuando las concentraciones de citrato y sulfato se encuentran dentro de estos márgenes, particularmente dentro de los márgenes más estrechos, al menos 70%, preferiblemente al menos 80% del agua presente se evapora en la primera operación, es decir la operación A). También es adecuado ajustar la evaporación de acuerdo con el peso de la solución, por ejemplo por evaporación del 30% o más del peso de la solución en la primera operación. El recipiente de evaporación puede por ejemplo estar colocado en una balanza, y la evaporación se efectúa hasta que ha sido alcanzado el peso deseado (reducción de peso). Si el citrato es principalmente citrato disódico en concentraciones de hasta 1,5 moles por litro, la solución se evapora adecuadamente hasta menos del 50% de su peso inicial en la primera operación de evaporación. Si el citrato es citrato monosódico la evaporación se efectúa preferiblemente hasta que el peso de la solución haya sido reducido al 40% o menos del peso inicial.

Es ventajoso y parcialmente necesario separar cristales durante la evaporación, por ejemplo en un cris-

talizador de evaporación con una conducción de centrífuga conectada al mismo. Así, la evaporación puede efectuarse por etapas con separación de el citrato precipitado continuamente o varias veces antes de que la solución sea transportada a la operación de precipitación de sulfato.

La evaporación en la operación A se lleva a cabo adecuadamente a temperaturas comprendidas entre 80 y 105°C a una presión aproximadamente la atmosférica, pero son posibles presiones inferiores para temperaturas de utilización de por ejemplo hasta 30°C o menores, y presiones superiores para temperaturas de hasta 150°C o superiores.

Después de que se ha añadido la siembra de citrato sódico la solución se mantiene durante algún tiempo hasta que se haya alcanzado el equilibrio. Normalmente es necesario que transcurra al menos media hora, preferiblemente dos horas o más, a una temperatura ligeramente elevada con el fin de que la precipitación llegue a ser tan completa como sea posible. La temperatura a la cual se prefiere mantener la solución después de la evaporación está comprendida entre 25 y 35°C, particularmente entre 28 y 32°C. La siembra de citrato sódico se añade para conseguir un comienzo temprano de la cristalización de citrato, puesto que estas soluciones exhiben una tendencia inesperadamente fuerte a formar soluciones sobresaturadas que no cristalizan dentro de un tiempo razonable. También

es ventajoso agitar para acelerar la formación de cristales. Durante este tratamiento de evaporación normalmente se precipita aproximadamente el 90-95% del citrato sódico inicialmente presente sin una coprecipitación de cantidades sustanciales de sulfato sódico. El precipitado de citrato puede separarse fácilmente por filtración o centrifugación.

La solución restante después de la evaporación en la operación A y la separación del citrato sódico precipitado, se ha encontrado que es adecuada como solución de partida en un procedimiento de precipitación de sulfato. Durante experimentos ha sido obtenido un precipitado que representa el 80-95% del contenido de sulfato sódico de la solución después de enfriamiento a 5-15°C, y el precipitado de sulfato que consiste en  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  se ha encontrado que está prácticamente exento de citrato sódico coprecipitado. La operación de precipitación de sulfato (operación B) no requiere temperaturas particularmente bajas y por consiguiente no se necesitan medios de enfriamiento específicos para dar una precipitación de sulfato suficiente.

La solución restante después de la precipitación del sulfato sódico puede emplearse directamente para nueva absorción de dióxido de azufre sin purificación adicional. En ciertos casos, particularmente cuando se encuen

5 tran presentes cantidades considerables de otras contami-  
naciones distintas del sulfato sódico, la solución puede  
someterse a una nueva evaporación para precipitar más ci-  
trato sódico. Esta evaporación puede tener lugar del mis-  
mo modo que el descrito para la operación A. Luego es po-  
sible precipitar hasta 90% o más del citrato sódico que  
no fue precipitado durante la evaporación en la primera  
operación (operación A). En general las consideraciones  
descritas anteriormente para la operación A también se  
10 aplican a la operación C. Las aguas madres que quedan des-  
pués de la recuperación de más citrato sódico en la ope-  
ración C, contienen el sulfato sódico restante y otros com-  
ponentes solubles en agua y cantidades secundarias de ci-  
trato sódico, y pueden ser descargadas o tratadas además  
15 en nuevas operaciones del procedimiento para recuperar  
los materiales valiosos, o los componentes no deseados  
pueden separarse o hacerse no perjudiciales antes que sea  
descargada la solución. La segunda evaporación (operación  
C) puede también llegar hasta sequedad, opcionalmente des-  
20 pués de que haya sido precipitado y separado algo más ci-  
trato. El citrato puede disolverse luego selectivamente  
del residuo de evaporación por medio de cantidades ajus-  
tadas de agua.

25 El sulfato sódico precipitado en la operación  
B es lavado adecuadamente con agua fría. El agua de lava-

do resultante puede emplearse para absorción de dióxido de azufre, o puede someterse a evaporación para recuperar citrato sódico, opcionalmente junto con la solución de la precipitación del sulfato sódico. Después de tal lavado del precipitado de sulfato con agua pura a 10°C, 5 sóloamente permanecerán en el sulfato sódico cantidades insignificantes de citrato sódico coprecipitado.

La recuperación alcanzable de citrato se ha encontrado que es dependiente de la efectividad de la precipitación de sulfato en la operación B. Por lo tanto, 10 una cantidad más pequeña de sulfato en la solución al comienzo de la última precipitación de citrato (operación C) dará como resultado un rendimiento más elevado de citrato en un procedimiento de precipitación selectiva. Por 15 consiguiente, en ciertos casos puede ser deseable precipitar  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a temperaturas inferiores a aproximadamente 10°C, por ejemplo a temperaturas de 5°C e inferiores.

El procedimiento de acuerdo con el invento puede efectuarse en el mismo sitio donde tenga lugar la absorción de dióxido de azufre, o las soluciones de citrato sódico después de la eliminación del dióxido de azufre 20 pueden ser tratadas por separación separadamente para la recuperación de citrato sódico. Cuando las soluciones de citrato sódico después de haber sido empleadas para la purificación de gas contienen principalmente sulfato sódico 25

5 como contaminación, no es necesario someter la totalidad de la solución restante después de la precipitación del sulfato a una evaporación adicional. Esta evaporación adicional puede ser efectuada luego solamente con una pequeña parte de dicha solución restante, o puede ser efectuada ocasionalmente cuando las otras contaminaciones se hayan acumulado en tal proporción que puedan dar lugar a dificultades.

10 El vapor evaporado durante la evaporación en la operación A) y posiblemente en la operación C) puede emplearse para calefacción o para separación de dióxido de azufre de la solución de citrato sódico después de que el gas contaminado haya sido hecho pasar a través de la solución. Empleando el vapor de esta manera el citrato sódico  
15 llevado fuera con el vapor puede ser devuelto al sistema.

20 Con respecto a los tipos de citrato sódico que pueden emplearse en la solución de absorción es adecuado emplear citrato disódico para la purificación de los gases que tienen un bajo contenido de dióxido de azufre, por ejemplo, los gases de centrales térmicas, mientras que para los gases que son ricos en dióxido de azufre, por ejemplo los de trabajo de fusión, es adecuado emplear citrato monosódico.

25 El ejemplo se ilustra mediante los ejemplos si-

güentes pero no está limitado a ellos. Los ejemplos 1 y 2 ilustran el tratamiento de soluciones correspondientes a las que se obtienen por absorción de gases que contienen dióxido de azufre en soluciones de citrato sódico y posterior separación del dióxido de azufre. El ejemplo 3 ilustra el procedimiento del invento como parte integrada de un procedimiento completo de purificación de gases.

EJEMPLO 1. Na<sub>2</sub> HCl

La solución de partida utilizada era 10 litros de una solución acuosa que pesaba 12.240 gramos y contenía 3.541,8 gramos (28,93% en peso) de Na<sub>2</sub> HCl y 355 gramos (2,90% en peso) de Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>. Dicha solución se sometió a evaporación en un recipiente con agitación a una presión de 1 atmósfera absoluta. Durante la evaporación se añadieron pequeñas cantidades de cristales citrato disódico para iniciar la cristalización. Después de que se habían evaporado 6298 gramos de H<sub>2</sub>O en 4 horas se detuvo el procedimiento y la solución con cristales se dejó permanecer una noche con agitación a 30°C. Los cristales se separaron luego por centrifugación. La masa de cristales se encontró que contenía 2682 gramos de Na<sub>2</sub> HCl y 15,20 gramos de Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>. Las aguas madres (29,0% en peso de Na<sub>2</sub> HCl, 11,4% en peso de Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>) fueron sometidas a una evaporación repetida en el mismo aparato a una presión de 1 atmósfera absoluta con adición de cristales de siembra. En el transcurso de apro

ximadamente 1,5 horas se separaron por evaporación 711  
 gramos de H<sub>2</sub>O. Después de permanecer con agitación duran  
 te la noche a 30°C los cristales fueron separados de las  
 aguas madres por centrifugación tal como se ha descrito  
 anteriormente. La masa de cristales se encontró que con-  
 tenía 536,83 gramos de Na HCl y 5,34 gramos de Na SO<sub>2</sub>.  
 La solución (19,5% en peso de Na HCl, 20,1% en  
 peso de Na SO<sub>2</sub>) de las anteriores precipitaciones se en-  
 frió con agitación a 10°C. Después de permanecer 2 horas  
 con agitación a esta temperatura los cristales formados  
 fueron separados por filtración con vacío y lavados con  
 100 gramos de agua de 10°C. La masa de cristales conte-  
 nía 11,20 gramos de Na HCl y 681 gramos de Na SO<sub>2</sub>. 10 H<sub>2</sub>O.  
 Las aguas madres (3,41% en peso de Na SO<sub>2</sub>, 33,0%  
 en peso de Na HCl) y las aguas de lavado de la precipita-  
 ción del sulfato fueron sometidas luego a una evaporación  
 adicional en un recipiente con agitación a una presión de  
 1 atmósfera absoluta. Durante la evaporación se añadieron  
 cristales de siembra de citrato disódico. Después de que  
 se habían evaporado 518 gramos de H<sub>2</sub>O en 1 hora se detu-  
 vo el procedimiento, y la solución con cristales se dejó  
 permanecer durante una noche con agitación a 30°C. Los  
 cristales fueron separados por centrifugación. La masa  
 de cristales se encontró que contenía 235 gramos de Na HCl  
 y 1,3 gramos de Na SO<sub>2</sub>. Las aguas madres (29,0% en peso de

Na HCl, 11,4% en peso de Na SO ) fueron luego sometidas a  
<sup>2</sup> <sup>2 4</sup>  
 una evaporación adicional en el mismo aparato a una pre-  
 sión de 1 atmósfera absoluta con adición de cristales de  
 siembra. En media hora se separaron por evaporación 63  
 5 gramos de H O. Después de permanecer con agitación a 30°C  
<sup>2</sup>  
 durante una noche los cristales fueron separados de las  
 aguas madres por centrifugación tal como se ha descrito an-  
 teriormente. La masa de cristales se encontró que conte-  
 nía 47,5 gramos de Na HCl y 0,5 gramos de Na SO .  
<sup>2</sup> <sup>2 4</sup>  
 10 En este ejemplo, cuando fueron llevadas a cabo  
 cada una de las operaciones A) y C) en dos etapas se recu-  
 peraron 3502 gramos de Na HCl (98,9%) y se separaron  
 332,7 gramos de Na SO (93,8%).  
<sup>2</sup> <sup>2 4</sup>  
 EJEMPLO 2. NaH Cl  
<sup>2</sup>  
 15 La solución de partida era 10 litros de una so-  
 lución acuosa que pesaba 11324 gramos que contenía 2141  
 gramos (18,91% en peso) de NaH Cl y 355 gramos (2,90% en  
 peso) de Na SO . Dicha solución fue sometida a evapora-  
<sup>2</sup> <sup>2 4</sup>  
 ción en un recipiente con agitación a una presión de 1 at-  
 20 mósfera absoluta. Durante la evaporación se añadió una pe-  
 queña cantidad de cristales de citrato monosódico para  
 iniciar la cristalización. Después de que habían sido eva-  
 porados 6685 gramos de H O en 4-5 horas se detuvo el pro-  
<sup>2</sup>  
 cedimiento, y la solución con cristales se dejó permane-  
 25 cer durante la noche con agitación a 30°C. Los cristales

fueron luego separados por centrifugación. La masa de cris-  
 tales se encontró que contenía 1561 gramos de NaH Cl y  
 9,3 gramos de Na SO . Las aguas madres (20,1% en peso de  
 NaH Cl, 12,0% en peso de Na SO ) fueron luego sometidas a  
 5 una evaporación adicional en el aparato a una presión de  
 1 atmósfera absoluta con adición de cristales de siembra.  
 En aproximadamente 1,5 horas fueron evaporados 1039,5 gra-  
 mos de H O. Después de permanecer con agitación a 30°C du-  
 10 rante una noche los cristales fueron separados de las  
 aguas madres por centrifugación tal como se ha descrito  
 anteriormente. La masa de cristales se encontró que con-  
 tenía 442,7 gramos de NaH Cl y 5,6 gramos de Na SO .  
 La solución (10,2 % en peso de NaH Cl, 25,3% en  
 15 peso de Na SO ) de las precipitaciones anteriores fue lue-  
 go enfriada con agitación a 10°C. Después de permanecer  
 durante 2 horas con agitación a esta temperatura los cris-  
 tales formados fueron separados por filtración con vacío  
 y lavados con 100 gramos de agua de 10°C. La masa de cris-  
 20 tales contenía 7,3 gramos de NaH Cl y 699,2 gramos de  
 Na SO .10 H O.  
 Las aguas madres (21,08% en peso de NaH Cl, 5,16%  
 en peso de Na SO ) y las aguas de lavado de la precipita-  
 25 ción de sulfato fueron luego sometidas a una evaporación  
 adicional en un recipiente con agitación a una presión  
 de 1 atmósfera absoluta durante 3/4 de hora. Durante la

evaporación se añadieron cristales de siembra de citrato monosódico. Después de que habían sido evaporados 368,5 gramos de H<sub>2</sub>O en 3/4 de hora se detuvo el procedimiento, y la solución con cristales se dejó permanecer en reposo durante una noche con agitación a 30°C. Los cristales fueron luego separados por centrifugación. La masa de cristales se encontró que contenía 77,5 gramos de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> y 0,5 gramos de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Las aguas madres (20,1% en peso de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 12,0% en peso de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) fueron luego sometidas a evaporación repetida en el mismo aparato a una presión de 1 atmósfera absoluta con adición de cristales de siembra. En aproximadamente media hora se separaron por evaporación 93 gramos de H<sub>2</sub>O. Después de permanecer con agitación a 30°C durante una noche los cristales fueron separados de las aguas madres por centrifugación tal como se ha descrito anteriormente. La masa de cristales se encontró que contenía 41,2 gramos de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> y 0,5 gramos de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

En este ejemplo, en donde cada una de las dos operaciones A) y C) fueron efectuadas en dos etapas fueron recuperados un total de 2122 gramos de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (99,1%) y se separaron 339,2 gramos de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95,5%).

EJEMPLO 3

En lo siguiente se hace referencia al diagrama de flujo adjunto en los dibujos que ilustran diferentes modos de incorporar el procedimiento del presente invento

en un procedimiento completo de lavado de gases. El gas contaminado se introduce a través de una conducción 1 en una columna de absorción 2 que contiene solución acuosa de citrato sódico. El gas purificado abandona la columna a través de una salida en la parte superior 3, mientras que la solución de citrato sódico contaminada se retira por el fondo 4 y se dirige a una columna de separación 5. Se hace pasar vapor para separación a la columna de separación 5 a través de una conducción 6, y el dióxido de azufre y el vapor de agua abandonan la columna de separación por la parte superior 7, y se hacen pasar a través de un refrigerante 8, desde el cual existe una conducción 9 para el dióxido de azufre que se utiliza en una manera adecuada, y una conducción 10 para el condensado. La solución de citrato sódico que ha sido sometida a separación se dirige a un evaporador 11, o parte de ella puede ser devuelta a través de una conducción 12 directamente a la columna de absorción 2 sin purificación adicional. En el evaporador 11, preferiblemente se separa al menos el 80% del agua de la solución, y el vapor formado puede hacerse pasar a través de una conducción 13 (y además a través de la conducción 6) de nuevo a la columna de separación 5 para emplearse en ella como vapor de separación. El citrato sódico precipitado en el evaporador 11 se devuelve a la columna de absorción 2 a través de la conducción 14, opción

nalmente después de haber sido disuelto en agua u otro líquido acuoso. El líquido restante después de la evaporación y precipitación en el evaporador 11 se dirige a un refrigerante 15 en el cual se precipita el sulfato sódico.

5 Las aguas madres que quedan después del enfriamiento y la precipitación del sulfato sódico, pueden devolverse parcial o totalmente de modo directo a la columna de absorción 2. La parte de las aguas madres que no se devuelve directamente se somete a una evaporación adicional en el

10 evaporador 17, y la solución de citrato de sodio así obtenida puede devolverse junto con el citrato sódico procedente del evaporador 11 en el conducto 14, a la columna de absorción. La solución restante de esta segunda evaporación puede ser descargada a través de una salida 18 o

15 puede ser sometida a una purificación adicional para recuperar sustancias valiosas o para separar componentes perjudiciales. El sulfato sódico precipitado en el refrigerante 15 puede ser lavado con agua fría en un lavador 19 y el agua de lavado puede enviarse a través de una conduc

20 ción 20 hasta la conducción 14 en la cual puede servir como disolvente para el citrato sódico del evaporador 11 y/o del evaporador 17, y luego será devuelta a la columna de absorción. El agua de lavado procedente del lavador 19 puede también ser enviada a través de una conducción 21

25 a un segundo evaporador 17 en el cual se mezcla con las

aguas madres procedentes del refrigerante 15 y ser sometida al mismo tratamiento que dichas aguas madres.

Son posibles diversas modificaciones del procedimiento descrito anteriormente y del diagrama de flujo.

5 La proporción de la solución del sulfato sódico de la columna de separación 5 que ha de ser devuelta directamente a la columna de absorción 2 a través de la conducción 12, y la proporción que ha de ser enviada al evaporador 11 se rá dependientes del grado de contaminación de la solución.

10 Así, en ciertos casos puede ser adecuado permitir que el 95% de la solución pase a través de la conducción 12 y el 5% hacia el evaporador 11. En otros casos, por ejemplo puede ser adecuado permitir que hasta el 10% o más sea enviado al evaporador 11. También es posible permitir que

15 la corriente líquida total vuelva a través de la conducción 12 a la columna de absorción 2 durante un cierto periodo y luego durante otro periodo se dirija al evaporador 11. Esto también se aplica a las proporciones que han de ser enviadas a través de la conducción 16 y al evapora

20 dor 17. En ciertos casos puede ser adecuado no tener el evaporador 17 como parte integrada del procedimiento total, puesto que la purificación efectuada en él puede suceder en otro lugar cuando hayan sido alcanzadas las cantidades adecuadas de aguas madres. La segunda evaporación

25 de acuerdo con la evaporación C) del procedimiento puede

también suceder ocasionalmente en el evaporador 11 que se emplea normalmente para la primera evaporación, operación A), por ejemplo después de que hayan sido recogidas cantidades adecuadas de solución que queda después de la precipitación de sulfato sódico.

5

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Noruega, el 24 de Noviembre de 1.972, bajo el Nº 4331/72, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

#### REIVINDICACIONES

15

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:

20

1ª.- Un procedimiento para la purificación de soluciones acuosas de citrato sódico que han sido utilizadas para la absorción de dióxido de azufre y luego so-

25

29.12.73  
C.M.H.

metidas a una operación de separación para eliminar la ma  
yor parte del dióxido de azufre absorbido, caracterizado  
por las siguientes operaciones: A) la solución se evapora,  
se añade una siembra de citrato sódico a la misma y se man  
5 tiene a una temperatura elevada para precipitar citrato só  
dico que se separa y el cual puede utilizarse en solución  
acuosas para la absorción de dióxido de azufre otra vez;  
B) la solución restante se enfría a 15°C o una temperatu-  
ra inferior para precipitar sulfato sódico que se separa  
10 y C) las aguas madres purificadas, que pueden utilizarse  
para la absorción de dióxido de azufre otra vez, se some-  
ten opcionalmente a una evaporación adicional para preci-  
pitar más citrato sódico.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,  
15 caracterizado porque el sulfato sódico precipitado se la-  
va con agua fría y el agua de lavado, que puede emplear-  
se para la absorción de dióxido de azufre, se somete opcio-  
nalmente a evaporación para recuperar citrato sódico.

3ª.- Procedimiento según cualquiera de las rei-  
20 vindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el vapor se-  
parado por evaporación se emplea como medio de calentamien-  
to para la evaporación.

4ª.- Procedimiento según cualquiera de las rei-  
vindicaciones 1ª-3ª, caracterizado porque la evaporación  
25 de acuerdo con la operación A) se efectúa a 80-105°C a

aproximadamente a la presión atmosférica, y la solución se deja luego permanecer a 25-35°C.

5 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª-4ª, caracterizado porque al menos el 80% del agua presente se evapora en la operación A).

6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª-4ª, caracterizado porque al menos el 30% de peso de la solución se evapora en la operación A.

10 7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª - 6ª, caracterizado porque la solución se mantiene a 28-32°C después de la evaporación en la operación A.

8ª.- Un procedimiento para la purificación de soluciones acuosas de citrato sódico.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

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

20

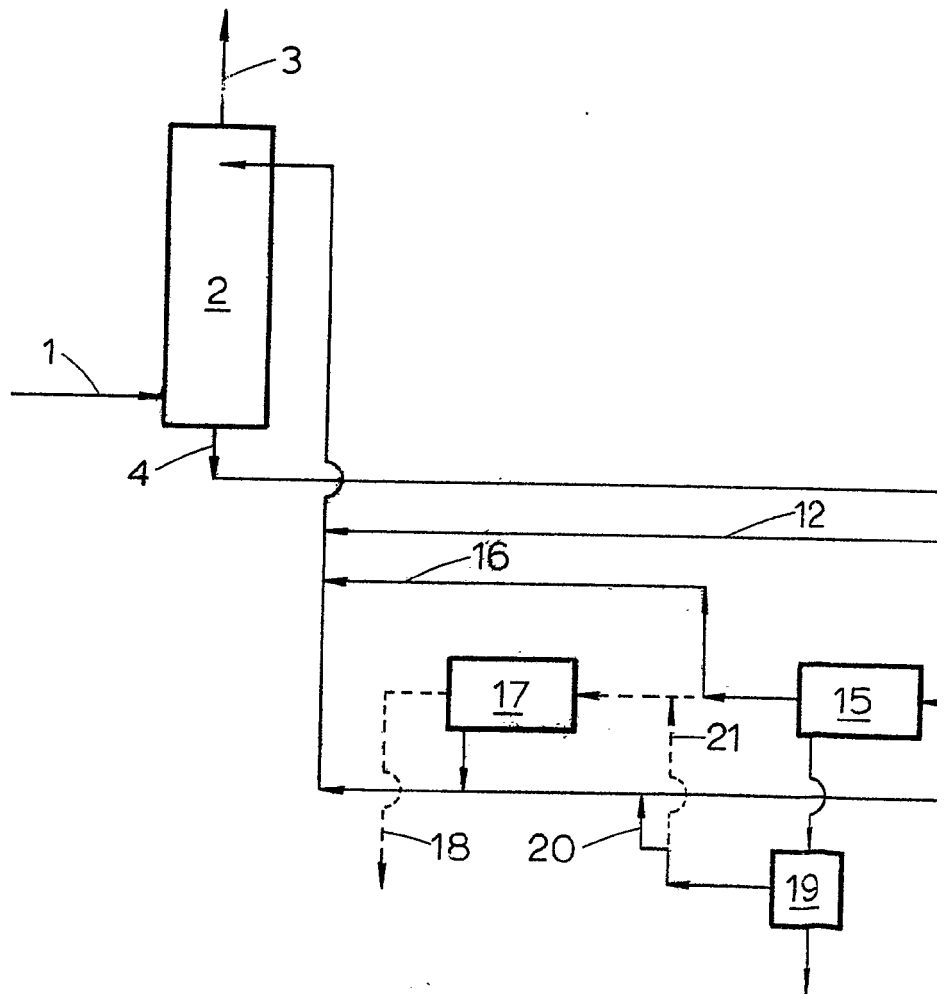
Madrid, -7 ENE. 1974

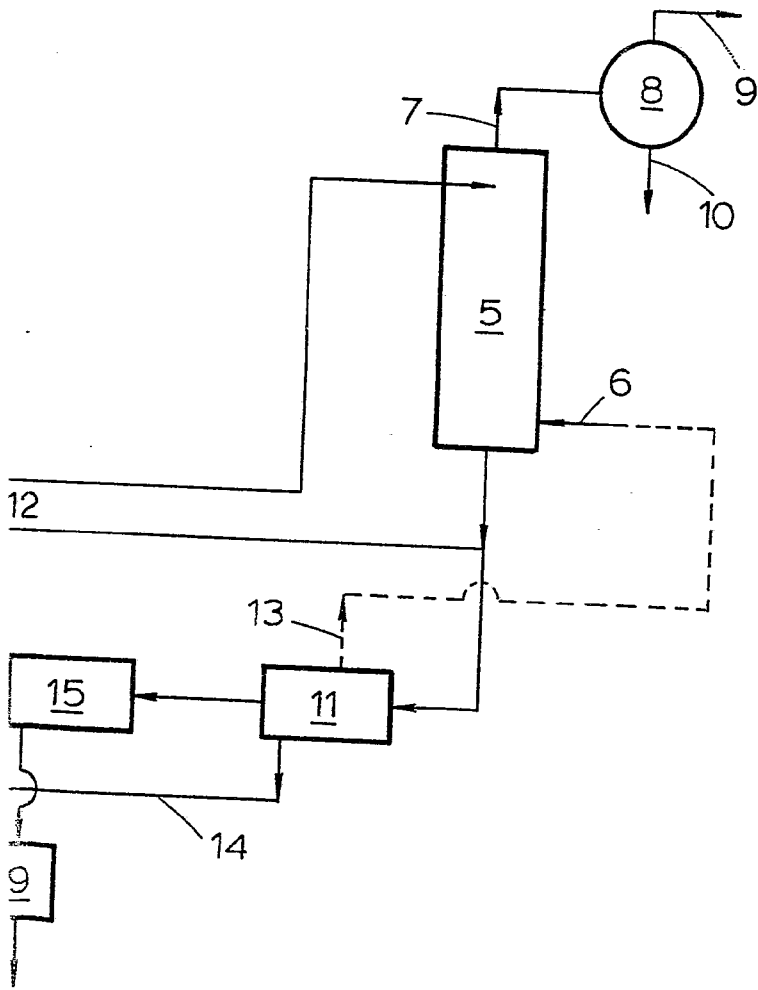
P.A.

Fernando de Lizaburu  
Por Poder

29.12.73  
C.M.H.







Fernando de Lizaso  
Por Poder.