

430983 13 NOV. 1974

P.- 58.831

BM

Int. Cl.: CO1B; B01D

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de BOLIDEN AKTIEBOLAG

entidad sueca

establecida en Sturegatan 22, 114 85 Estocolmo, Suecia

por: "METODO DE RECUPERAR DIOXIDO DE AZUFRE LIQUIDO DE GASES"

(Clase Internacional CO1b)

El invento se refiere a un procedimiento para la extracción de dióxido de azufre líquido de gases residuales absorbiendo primeramente el dióxido de azufre en agua fría y separando luego el dióxido de azufre a presión inferior a la atmosférica y finalmente condensando el dióxido de azufre gaseoso puro por medio de enfriamiento en un sistema de vacío en donde el vacío es establecido mediante la expulsión por bombeo de los gases residuales después de la condensación del dióxido de azufre.

El dióxido de azufre líquido se emplea entre otras cosas en la preparación de agentes de blanqueo para la industria de la celulosa y para la producción de ácido sulfúrico. Tanto una como otra aplicación requieren un elevado grado de pureza en el dióxido de azufre y por consiguiente las impurezas existentes en los gases de tostación deben eliminarse ya que de otro modo pasarían al dióxido de azufre condensado obtenido.

El dióxido de azufre líquido se prepara normalmente a partir de gases de tostación formados durante la combustión de sustancias que contienen azufre. Normalmente estos gases consisten en gases residuales de la tostación de sulfuros, pero también se emplean gases procedentes de la combustión de azufre puro. En la tostación de sulfuros metálicos en aire se obtiene normalmente un gas con un contenido en dióxido de azufre que varía entre 2-16%.

Para aumentar el contenido en dióxido de azufre puede emplearse aire enriquecido en oxígeno en el proceso de tostación de modo que pueda aumentarse considerablemente el contenido en dióxido de azufre de los gases. Son conocidos diversos métodos de concentrar gases que contiene dióxido de azufre y de convertirlos en dióxido de azufre líquido.

Un método de preparar dióxido de azufre líquido a partir de gases de tostación con 6-7% de SO_2 se muestra en Ullman Encyklopädie der Technischen Chemie (1.964) volumen 15, página 420. En el método descrito en dicha publicación la cantidad total de gases de tostación se enfría a aproximadamente -60°C siendo elevada la presión al mismo tiempo de modo que se condensa el SO_2 . El método es costoso puesto que requiere un gran gasto de energía. Además, el aparato requerido para el procedimiento es tanto costoso como complicado debido a la elevada presión implicada.

Otro método que parte de los gases de tostación con bajos contenidos de dióxido de azufre se describe en Kemisk Tidskrift N° 1, 1970 páginas 34-40. En este método los gases de tostación se hacen pasar primero a través de una torre de absorción en la que se absorbe el dióxido de azufre por agua fría ($5-10^\circ\text{C}$), después de lo cual el dióxido de azufre se separa con vapor de agua en

un separador, se seca por medio de ácido sulfúrico y luego se transforma en un líquido bien sea por compresión a aproximadamente 4 bares o por enfriamiento a la presión atmosférica a aproximadamente -15°C . Este método es más económico que el método anteriormente mencionado con la condición de que esté disponible agua fría para la absorción.

Un método similar al descrito anteriormente se da en Kirk-Othmer, volumen 19, página 414, pero con la diferencia de que el SO_2 gaseoso en este caso es absorbido por dimetil-anilina.

La memoria descriptiva de la patente alemana 1.667.745 da un método de concentrar gas que contiene dióxido de azufre que implica la absorción con agua fría y la desorción a una presión constantemente decreciente con lo cual el dióxido de azufre que se separa está a la presión más inferior, en contracorriente con una presión sucesivamente creciente, se deja pasar a diversas etapas de separación y en el que han sido colocadas bombas entre las diversas etapas para elevar progresivamente la presión del dióxido de azufre.

La patente sueca 167.993 describe un método de recoger el contenido de dióxido de azufre en forma de dióxido de azufre líquido a partir de los gases de salida de una caldera de sulfito. En este caso los gases de

5 salida son enfriados hasta condensación en una serie de cambiadores de calor. El dióxido de azufre se separa por lavado de los gases de la caldera por medio de agua fría bajo presión. El dióxido de azufre gaseoso se separa luego a una presión inferior a la presión de ebullición -pero no a la presión atmosférica- en un cambiador de calor antes de ser secado y condensado por enfriamiento en un cambiador de calor después de compresión.

10 La memoria descriptiva de la patente alemana 1.567.462 muestra un método que abarca la separación de dióxido de azufre gaseoso a partir del agua de lavado en un sistema de vacío con calentamiento simultáneo y concentración del dióxido de azufre en el gas conduciendo el vapor de agua en diversas etapas en las cuales la presión y la temperatura del gas se aumentan progresivamente. Aumentando la presión condensa el vapor de agua. Sin embargo, el método requiere grandes cantidades de energía y el consumo de vapor de agua que se da es de 5,35 toneladas por tonelada de SO₂ producida.

15 20 En la publicación de patente alemana Auslegeschrift 1.769.303 se describe un método de purificación de gas en el cual el dióxido de azufre se separa en un sistema de vacío. El método se aplica sin la adición de vapor de agua procedente del exterior para separar el 25 dióxido de azufre de modo que se requieren presiones de se

paración muy bajas. Además la cantidad total de gas se bombea a través de la bomba de vacío. Para volúmenes grandes de gas el aparato requiere un gran espacio y la bomba de vacío requiere un gran consumo de energía. El método ha demostrado por tanto ser menos adecuado para empleo con grandes volúmenes de gas que implican la producción de dióxido de azufre líquido a escala industrial.

Los incóvenientes de estos métodos conocidos anteriores son por tanto que requieren un gran consumo de energía, especialmente cuando no es asequible agua fría para la absorción del SO_2 .

Sin embargo, se ha descubierto ahora sorprendentemente que el dióxido de azufre líquido puede recuperarse de los gases de combustión de un modo sencillo y económico. Los gases de combustión que previamente han sido pasados a través de un proceso de limpieza de polvo, se hacen luego pasar a través de una torre de absorción en la que el dióxido de azufre es absorbido por el agua. El método se caracteriza porque el dióxido de azufre absorbido y disuelto en el agua se separa a una presión inferior a la atmosférica y a una temperatura comprendida entre 15 y 98°C en un separador por inyección de vapor de agua, porque el dióxido de azufre gaseoso húmedo se enfría a continuación en un cambiador de calor con agua fría o por medio de algún otro agente de enfriamiento, tal como por ejemplo,

dióxido de azufre líquido, con lo cual se condensa la mayor parte del agua del gas, porque el gas purificado por agua se seca posteriormente con ácido sulfúrico, porque el dióxido de azufre se condensa por medio de enfriamiento en un
5 cambiador de calor y porque el sistema total se mantiene por consiguiente a una presión inferior a la atmosférica en las diversas etapas, habiendo condensado el agua y el dióxido de azufre y expulsando por bombeo los gases residuales después de la condensación del dióxido de azufre.
10 El agua condensada procedente del dióxido de azufre húmedo puede devolverse subsiguientemente a la etapa de separación para la retirada de dióxido de azufre disuelto.

El método descrito significa un ahorro considerable de energía debido sobre todo al hecho de que
15 el consumo de vapor de agua es bajo cuando el SO_2 se separa en un sistema de vacío. Además, el volumen de gases residuales que debe ser expulsado por bombeo es muy pequeño de modo que el sistema total puede mantenerse bajo vacío con una bomba de vacío relativamente pequeña y con bajo
20 consumo de energía. Los gases residuales que están saturados con dióxido de azufre pueden devolverse a la torre de absorción.

El invento también se refiere a un método en el cual se inserta antes del condensador una bomba de
25 vacío auxiliar. Haciendo esto, es posible trabajar con una

presión mayor en el condensador, aunque todavía preferi-
blemente inferior a la presión atmosférica. Esto signifi-
ca que puede elevarse la temperatura de enfriamiento del
dióxido de azufre líquido formado en el condensador. Una
5 gran ventaja del invento es que pueden emplearse en la primera
etapa del separador las denominadas calorías de poco valor
tal como calor residual en forma de agua caliente o vapor
a baja presión.

Una instalación diseñada para empleo en la
10 producción de ácido sulfúrico a partir de sulfuros consis-
te en una torre de absorción a la cual se conduce el gas
que contiene dióxido de azufre y en donde el dióxido de
azufre es absorbido por agua fría. La torre puede estar
adecuadamente revestida con ladrillos resistentes a los áci-
15 dos y cargada con miembros de relleno plásticos tales como
polipropileno, o algún material cerámico. Pueden emplear-
se incluso otros tipos de torres de absorción, tales como
columnas de casquete de burbujeo, pero entonces los pro-
blemas de materiales son naturalmente, un factor limitante.
20 En la parte superior de la torre ha sido colocado un sepa-
rador de gotas para impedir que las gotas sean arrastra-
das con el gas lavado.

Después de la torre de separación el agua
se trata en una torre de separación que, análogamente a
25 la torre de absorción, consiste adecuadamente en una torre

revestida con ladrillos resistentes a los ácidos. La torre se rellena adecuadamente con miembros de relleno de plástico o algún material cerámico.

5 Antes de que el dióxido de azufre sea expulsado en la torre de separación puede ser útil que el agua intercambie calor con el agua calentada que sale de la torre de separación, por ejemplo, en un intercambiador de calor plano de placas de acero resistente a los ácidos, de titanio o de paladio-titanio.

10 El gas que contiene dióxido de azufre separado del agua se enfría después, por ejemplo, en un cambiador de calor de acero resistente a los ácidos, de titanio o de paladio-titanio.

15 El gas enfriado se seca luego por medio de ácido sulfúrico en una torre de secado preferiblemente rellena con miembros de relleno. Como alternativa también puede emplearse una columna de casquetes de burbujeo pero esto, sin embargo, da un mayor descenso en la presión.

20 Después de la operación de lavado el dióxido de azufre se condensa en un refrigerante por medio de un agente de enfriamiento adecuado, por ejemplo, freón. El refrigerante consiste adecuadamente en dispositivos para el suministro del freón líquido, por ejemplo un compresor de tornillo y un condensador para el agente de enfriamiento junto con un condensador para el dióxido de azufre

25

separado del sistema del agente de enfriamiento. Los cambiadores de calor de tipo tubo son los mejores condensadores para este fin.

5 Finalmente, se hace que una disposición de bomba lleve fuera los gases aún sin condensar tales como dióxido de azufre, nitrógeno y oxígeno, así como otros gases inertes del procedimiento. Los gases residuales son devueltos a la torre de absorción.

10 Puede estar dispuesta una bomba similar entre la torre de secado y el condensador de modo que eleve la presión ligeramente puesto que la condensación puede tener lugar a una temperatura mayor. Puesto que la masa total del gas es transportada a través de esta bomba el aumento de presión debe ser relativamente pequeño de modo que
15 se eviten pérdidas innecesarias de energía.

El invento se ilustra con un detalle más preciso en la Figura del dibujo que se acompaña. Dicha figura representa esquemáticamente el método del presente invento en el cual el gas que contiene dióxido de azufre
20 se conduce a una torre de absorción 1 a través de un conducto 2, y el gas purificado se retira por el conducto 3. El agua fría para la absorción del dióxido de azufre se suministra a la torre de absorción a través del conducto 4 y se lleva a través del conducto 5 hasta un cambiador de
25 calor 6 y luego a través del conducto 7 hasta una torre de

separación 8 a la cual se suministra vapor de agua por el conducto 9. El agua calentada se lleva desde la torre de separación 8 por el conducto 10 hasta el calentador de calor 6 y luego se retira del cambiador de calor a través del conducto 11. El gas que contiene dióxido de azufre se retira de la torre de absorción 8 por el conducto 12 hasta un refrigerante 13, donde parte del vapor de agua procedente de la torre de separación 8 se condensa y se devuelve a la torre de separación a través del conducto 14. El gas enfriado se conduce a través del conducto 15 a la torre de secado 16 a la cual se suministra ácido sulfúrico por el conducto 17 y se retira por el conducto 18. El gas secado se conduce después por el conducto 19, posiblemente a través de una bomba de vacío auxiliar, hasta un condensador 21 al cual se suministra agente de refrigeración por el conducto 22 y se retira por el conducto 23. Los gases no condensados se retiran por el conducto 24 hasta una bomba de vacío 25. Los gases residuales se llevan adecuadamente desde la bomba de vacío por el conducto 26 hasta la torre de absorción 1 y el dióxido de azufre condensado se retira del condensador 21 por el conducto 27.

El invento puede ilustrarse por el ejemplo siguiente: (Ejemplo nº 3 en la presentación que figura más adelante). A la parte superior de la columna de separación se suministran aproximadamente 1100 m³/hora de agua

con 1,5% de SO_2 a una temperatura de aproximadamente 70°C . Mediante la evaporación instantánea de parte del agua y el SO_2 la temperatura desciende a aproximadamente 63°C que es la temperatura del SO_2 gaseoso separado cuando abandona la columna de separación. La presión en la columna puede ser, por ejemplo, aproximadamente 235 mm de Hg en la parte superior y aproximadamente 240 mm de Hg en el fondo. La temperatura en el fondo de la columna será entonces aproximadamente 72°C , que corresponde al vapor de agua saturado a aproximadamente 240 mm de Hg. El calor para la separación se suministra en forma de vapor de agua inyectado directamente en el fondo de la columna de separación.

De la columna de separación sale un gas con $p_{\text{H}_2\text{O}} = 170$ mm de Hg y $p_{\text{SO}_2} = 65$ mm de Hg. Esto corresponde a aproximadamente 16 toneladas/hora de SO_2 y aproximadamente 11,8 toneladas/hora de H_2O o 5600 y 14700 m^3 en condiciones normales/hora respectivamente.

En el condensador de reflujo 13 el gas se enfría a aproximadamente 5°C con agua fría, con lo cual la mayor parte del agua del gas es condensada dejando un contenido de agua residual de sólo 150 kg/hora. Aproximadamente 5,8 toneladas del agua son así condensadas y devueltas a la columna de separación.

Al secador de ácido sulfúrico se envían 15 toneladas/hora de SO_2 y 150 kg/hora de vapor de agua con

lo cual el vapor de agua se separa completamente y el gas seco se conduce a un condensador de SO_2 en donde la temperatura se reduce a aproximadamente -45°C a la cual se forma dióxido de azufre líquido. El fin de la bomba en vacío unida al condensador es separar los gases residuales SO_2 , O_2 , N_2 y CO_2 y mantener la presión en el condensador a aproximadamente 150 mm de Hg. El gas residual que consiste principalmente en SO_2 ($p\text{SO}_2 = 119$ mm de Hg) se devuelve a la torre de absorción 1. El volumen de este gas residual es aproximadamente 200 m^3 en condiciones normales/hora de los cuales 147 m^3 normales/hora son SO_2 .

El consumo de vapor de agua normal en los métodos convencionales de separación de SO_2 del agua que contiene 0,5-2,0% es entre 3 y 6 toneladas de vapor de agua por tonelada de SO_2 gaseoso separado.

En el método descrito anteriormente el consumo de vapor de agua es solamente 1-1,5 toneladas de vapor de agua por tonelada de SO_2 .

En los siguientes ejemplos comparativos se recogen en forma de tabla los datos de diferentes ensayos efectuados en una instalación construida de acuerdo con la presentación anterior. El Ejemplo 3 es idéntico al ensayo descrito anteriormente. Las cifras representan por consiguiente este ensayo y otros tres con parámetros ligeramente diferentes.

Ejemplos comparativos

<u>Ejemplo</u>	1	2	3	4	
5	Temperatura del agua suministrada al separador, °C.	35	48	70	95
	Presión en la parte superior del separador, mm de Hg	42	85	235	755
	Presión en el fondo del separador, mm de Hg	47	90	240	760
	Temperatura del vapor a la salida, °C.	28	41	63	92
10	Temperatura del fondo del separador, °C	37	50	72	100
	Presión después del condensador de reflujo, mm de Hg.	38	65	200	700
	Presión después del secado del H ₂ SO ₄	35	45	160	600
15	Presión después de la condensación del SO ₂ , mm de HG.	27	35	100	500
	Temperatura de condensación en el condensador de SO ₂ , °C.	-74	-65	-50	-25
20	Peso de SO ₂ procedente del separador, kg/hora.	16000	16000	16000	16000
	Peso de H ₂ O procedente del separador, kg/hora.	9400	10500	11800	13700
	Peso de H ₂ O para el secado del H ₂ SO ₄ , kg/hora.	930	500	150	43
25					

De la Tabla se ve que el método de acuerdo con el invento puede aplicarse con diferentes parámetros referentes a la presión, temperatura y cantidad de calor. El Ejemplo comparativa 1 detalla los datos del proceso trabajando con presiones bajas en el sistema. Esto significa que se separa una cantidad más pequeña de agua en el separador, la cual debe condensarse en el condensador de reflujo y que debe absorberse una cantidad mayor de agua por el ácido sulfúrico en el proceso de secado del ácido sulfúrico. Además el gas debe enfriarse a una temperatura baja con el fin de condensarse pero esto puede ser recompensado empleando calor en exceso en forma de agua o vapor de agua a baja presión. Con presiones más elevadas en el sistema puede elevarse la temperatura del refrigerante de dióxido de azufre y puede reducirse la cantidad de agua absorbida por el ácido sulfúrico. Los costes de energía por otra parte son un poco mayores y deben emplearse calorías de alto valor.

Por consiguiente puede alcanzarse un óptimo de temperatura y presión con respecto a las condiciones locales. En ciertos casos es asequible ácido sulfúrico procedente de una instalación de ácido sulfúrico y entonces este producto ácido puede emplearse sin ningún coste apreciable en el proceso de secado para absorber grandes cantidades de agua en el ácido sulfúrico. El áci

do diluido obtenido de este modo puede ser devuelto a la etapa de absorción en la instalación de ácido sulfúrico. En otros casos el ácido sulfúrico debe evaporarse y devolverse al sistema de secado después de la eliminación del agua con lo cual naturalmente es deseable una reducción en la cantidad de agua que debe absorberse por el ácido sulfúrico. Si está disponible una instalación de oxígeno será posible conseguir el enfriamiento a bajas temperaturas a costes razonables lo que significa que pueden aceptarse temperaturas bajas en el condensador de dióxido de azufre. Por consiguiente, como han de disponerse las variables del proceso de modo que se obtengan los resultados óptimos depende de las condiciones locales, pero en cualquier caso éstas deben estar en el método de acuerdo con el invento que incluso proporciona un proceso flexible y económico.

Un ejemplo adicional representará una planta diseñada de acuerdo con el invento en la que se recuperó dióxido de azufre líquido procedente de los gases residuales de una instalación de calefacción que quemaba aceite. El aceite utilizado contenía 3% de azufre que daba un contenido de 0,2% volumen de dióxido de azufre en el gas residual. Además el gas residual consistía en 12% de CO_2 , 12% de H_2O y 75% de N_2 . La cantidad de gas residual era $10^6 \text{ m}^3/\text{hora}$ a una temperatura de 175°C . Los gases re-

siduales fueron enfriados a 50°C y este enfriamiento se efectuó sin condensación de agua. La operación de refrigeración generó 50 toneladas de vapor de agua por hora. En una segunda etapa de refrigeración los gases residuales fueron enfriados adicionalmente a 30°C lo cual dió como resultado 75 toneladas de agua condensada por hora. El agua condensada contenía una pequeña cantidad de dióxido de azufre y se trató con aire para separar este SO₂ después de lo cual el agua se envió a un recipiente. El gas separado se envió a una torre de absorción junto con el resto de los gases enfriados. Los gases fueron tratados en la torre de absorción con una solución acuosa de un citrato (1600 m³/hora), que tenía una solubilidad para el SO₂ considerablemente mejor en comparación con el agua sin la adición de ninguna sustancia tamponizante. Después del proceso de absorción, el agua de absorción que contenía dióxido de azufre a una temperatura de 25°C se envió por medio de un cambiador de calor a un separador en el que se calentó adicionalmente con vapor de agua a un régimen de 25 toneladas por hora a una temperatura de 50°C. La presión en el separador se mantuvo en 120 torr. Desde el separador el gas separado fue conducido a un condensador en el que el gas fue enfriado indirectamente con agua después de lo cual el agua condensada se devolvió al separador y el agua de absorción fue devuelta a la torre de ab-

7.11.74

sorción después de intercambiar calor con el agua de absorción que contenía SO_2 lo cual disminuyó la temperatura desde 55 a 22°C. El gas, que ahora está saturado con vapor de agua pero a una temperatura inferior, se seca con ácido sulfúrico con lo cual se obtiene un gas prácticamente seco de un modo completo que consiste en SO_2 y pequeñas cantidades de gases inertes. Después del proceso de secado el gas se enfría a una temperatura de -60°C con lo cual se condensan y se retiran 6 toneladas de dióxido de azufre por hora. Después de que el dióxido de azufre se condensa, el gas restante se retira a través de una bomba de vacío a la presión normal. Este gas que está saturado con respecto al dióxido de azufre se devuelve a la torre de absorción. Este gas consistía en 6500 m³/hora conteniendo 10 toneladas de SO_2 y 6 toneladas de CO_2 por hora.

Una de las ventajas de devolver el gas residual a la torre de absorción es que el contenido en dióxido de azufre hace al fluido de absorción más ácido lo cual reduce la solubilidad del dióxido de carbono. Esto a su vez reduce la cantidad de dióxido de carbono en el gas separado y aumenta por lo tanto la cantidad de dióxido de azufre separado proporcionalmente.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Suecia, el 15 de Octubre de 1973, bajo el N°

7313965-1, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

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.- Método de recuperar dióxido de azufre líquido de gases que contienen dióxido de azufre, en el cual el gas se lava con agua en una instalación de absorción, de modo que el dióxido de azufre es absorbido por el agua de lavado, caracterizado porque el dióxido de azufre absorbido se separa después en una columna de separación a una presión inferior a la presión atmosférica y a una temperatura entre 15 y 98°C por introducción de vapor de agua, y porque el dióxido de azufre gaseoso húmedo se enfría después de modo que el agua condensa, porque el gas se seca posteriormente, porque el dióxido de azufre se con-

20

25

7.11.74

denza por enfriamiento en un cambiador de calor y porque el sistema total se mantiene a presión inferior a la atmosférica en las diversas etapas de expulsión por bombeo de los gases residuales después de la condensación del dióxido de azufre.

5

2ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el agua condensada se devuelve a la columna de separación.

3ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el gas húmedo se enfría en un cambiador de calor a una temperatura entre 0 y 10°C.

10

4ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el calor se intercambia entre el agua de salida de la columna de separación y el agua de entrada que contiene dióxido de azufre.

15

5ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplea una bomba auxiliar para aumentar la presión después del secado con ácido sulfúrico pero antes de la condensación del dióxido de azufre.

20

6ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque la separación tiene lugar a una temperatura de 30 a 70°C, preferiblemente 40-50°C.

7ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque los gases residuales se de-

25

vuelven a la torre de absorción.

8ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el secado posterior se efectúa por medio de ácido sulfúrico.

5

9ª.- Método de recuperar dióxido de azufre líquido de gases.

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

10

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

Madrid,
P.A.

13 NOV. 1974

15

Oscar de Elizaburu
Por Poder

20

25

7.11.74

- 21 -

TM

