



ESPAÑA

⑩ ES	⑪	NUMERO	⑬ A1
	⑫	449102	
	⑭	FECHA DE PRESENTACION	
		22 JUN 1976	

PATENTE DE INVENCION

⑬ PRIORIDADES:	⑮ FECHA	⑰ PAIS
⑭ NUMERO	⑯ FECHA	⑰ PAIS
77224/1975	23-6-1975	JAPON.

⑲ FECHA DE PUBLICIDAD	⑳ CLASIFICACION INTERNACIONAL	㉑ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01D	

㉒ TITULO DE LA INVENCION

Procedimiento mejorado para eliminar dióxido de azufre de un gas de escape.

㉓ SOLICITANTE (ES)

KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA. (sociedad japonesa).

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

nº 8, HORIDOME-CHO 1-CHOME NIHONBASHI-CHUO-KU TOKYO (JAPON).

㉔ INVENTOR (ES)

1.- Akio KOBAYASHI. (los tres nacionalidad japonesa).
2.- Kunihide YAGUCHI.
3.- Masakazu TAKAIWA.

㉕ TITULAR (ES)

㉖ REPRESENTANTE

D. CARLOS ROEB UNGEHEUER.

449102

-1-

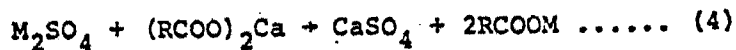
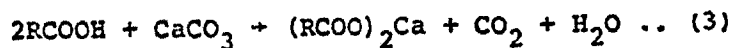
1 El presente invento se refiere a un procedimiento para
eliminar ventajosamente dióxido de azufre desde un gas
de escape conteniendo dióxido de azufre. Más particular
mente, este invento se relaciona con un procedimiento
5 que permite que el dióxido de azufre, contenido en el
gas de escape, sea eliminado en la forma de yeso desde
el gas de escape por el tratamiento del gas de escape
como una solución acuosa, conteniendo una sal de álca-
li de ácido orgánico y al mismo tiempo procura preven-
10 ción efectiva de la posible formación de incrustacio-
nes dentro del equipo, que se está usando para la eli-
minación de dióxido de azufre.

Un método descrito en la patente de EE.UU. nº. 3.928.537
15 ha sido conocido hasta ahora en la técnica como una
práctica disponible al propósito de eliminar dióxido
de azufre en la forma de yeso desde un gas de escape,
por ejemplo, como el gas de escape de combustión que
contiene dióxido de azufre, por el tratamiento del gas
20 de escape con una solución acuosa conteniendo una sal
de álcali de ácido orgánico. De acuerdo con la patente
de EE.UU. nº. 3.928.537 la eliminación del dióxido de
azufre en la forma de yeso desde el gas de escape se
realiza llevando el gas de escape a ponerse en contacto
25 con una solución acuosa conteniendo sal de álcali de
ácido orgánico para hacer por ello que el dióxido de
azufre sea absorbido en la forma de sulfito de álcali
y sulfato de álcali, dentro de la solución acuosa, in-

30

1 suflando oxígeno o aire dentro de la solución acuosa,
habiendo absorbido el dióxido de azufre para oxidar por
ello el sulfito de álcali en el correspondiente sulfato
5 de álcali, añadiendo a ello carbonato cálcico o hi-
dróxido cálcico, para convertir por ello el sulfato de
álcali en sulfato de calcio (yeso) y separando el sul-
fato de calcio formado y haciendo circular la solución
separada para ponerse en contacto con el gas de esca-
pe entrante.

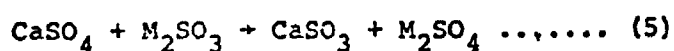
10 El mecanismo de reacción, comprendido en este método,
se expresa por las siguientes fórmulas de reacción (1),
hasta (4).



20 En las fórmulas precedentes, RCOOM representa una sal
de álcali de ácido orgánico, RCOO un grupo de ácido
orgánico y M un metal de álcali ó NH₄, respectivamen-
te.

25 En el método arriba descrito, sin embargo, la solución
que queda después de la separación de sulfato cálcico
(que es una solución acuosa conteniendo una sal de ál-
cali de ácido orgánico como resulta obvio de la fórmu-
30 la (4) arriba dada, todavía tiene disuelto sulfato cálcico en

1 la misma, en una cantidad correspondiente a su solubilidad. Cuando la solución separada conteniendo todavía
el sulfato cálcico disuelto, se usa cíclicamente para
la absorción de dióxido de azufre, el sulfato cálcico
5 disuelto se cristaliza en la forma de cristales de sulfito de calcio o cristales de yeso y se deposita dentro de la columna de absorción y otras unidades de reacción. En otras palabras, en el uso cíclico de la solución preparada, el sulfito de álcali, formado como consecuencia de la absorción del dióxido de azufre y el
10 sulfato cálcico disuelto en la solución separada, reaccionan entre sí, como se indica por la siguiente fórmula de reacción (5), como el resultado de lo que se
15 forma y cristaliza sulfito cálcico, un compuesto bastante menos soluble que el sulfato cálcico.



20 Además, en el uso cíclico de la solución separada, la absorción del dióxido de azufre da por resultado un valor pH rebajado, de la solución y un consiguiente descenso de la solubilidad del yeso, y al mismo tiempo,
25 parte del sulfito de álcali, formado en consecuencia de la absorción de dióxido de azufre, se oxida por el oxígeno contenido en el gas de escape y, por consiguiente, se convierte en el correspondiente sulfato de álcali para incrementar la concentración de ión de sulfato

1 en la solución, dando por resultado el así llamado efecto
to de producto iónico (efecto común-ión). Así, ocurre
en la solución la cristalización del yeso disuelto. Si,
por ejemplo, el gas de escape se pone en contacto con
5 una solución acuosa conteniendo 12 por ciento de peso
de acetato sódico, 0,3% de peso de ácido acético y 1
por ciento de peso de sulfito sódico, y como resultado
de contacto continuo la solución acuosa llega a conte-
10 ner 10% de peso de acetato sódico y 1,8% de peso de
ácido acético y, por consiguiente, muestra un valor
pH rebajado, la solubilidad de yeso respecto a la so-
lución declina desde el nivel original desde alrededor
de 0,7% hasta alrededor de 0,3%. Cuando los cristales
15 de sulfito cálcico o cristales de yeso, así han expe-
rimentado la cristalización dentro del sistema de re-
acción, estos cristales se depositan sobre la pared
interna de las superficies del equipo de reacción para
causar el fenómeno de la así llamada formación de in-
20 crustación.

Además, en el así llamado sistema cerrado, según se
describe arriba, en que el gas de escape conteniendo
dióxido de azufre es tratado con una solución acuosa
25 conteniendo una sal de álcali de ácido orgánico, la so-
lución acuosa ya existente dentro del sistema y el
agua subsiguientemente alimentada en el mismo por vía
de rellenado, igualmente contienen iones de cloro (que
están originalmente presentes en el agua de servicio
30

1 industrial, usada en la solución acuosa y como agua de
alimentación). El carbonato cálcico o hidróxido cálcico
que deben usarse para el tratamiento, también usualmen-
te contienen cloruro. En el caso, en que el gas de es-
5 cape llegase a ser un gas de escape de combustión, que
ocurre en la combustión de un combustible conteniendo
cloruros, tal como el carbón, el gas de escape de com-
bustión arrastra cloruros, que tienen su origen en el
combustible. En estas circunstancias, existe la posibili-
10 dad de que iones de cloro se acumulen en la solución
que se hace circular a través del sistema. Usualmente,
el gas de escape de combustión de la combustión de car-
bón, contiene de 30 a 150 partes por millón de cloro en
15 la forma de cloruro y el agua de servicio industrial
contiene desde 20 a 50 partes por millón de cloro en la
forma de cloruro. Además, el grado industrial de carbo-
nato cálcico contiene de 40 a 100 partes por millón de
cloro en la forma de cloruro. En el tratamiento de
20 1.000.000 Nm³/por hora del gas de escape de combustión
procedente de la combustión de carbón, conteniendo 1.000
partes por millón de dióxido de azufre, por ejemplo, se
permite que se acumulen iones de cloro a razón de va-
25 rias decenas de kilos por hora en la solución, que se
está haciendo circular a través del sistema. Los iones
de cloro, así se exponen a acumularse en la solución
y se cristalizan predominantemente en la forma de clo-
ruros de álcali dentro de la solución. Simultáneamente

30

1 o antes de la cristalización de tales cloruros de ál-
cali, es posible que ocurra cristalización de otras sa-
les, tales como sulfato de álcali y semejantes. Los
cristales resultantes también amenazan con depositarse
5 sobre las superficies de las paredes interiores del
equipo de reacción para causar la formación de incrus-
taciones. Los iones de cloro acumulados en la solución
que se hace circular en el sistema, no causan meramen-
te la formación de incrustaciones, como se describe
10 arriba, sino que también causa la corrosión del equipo
de reacción.

Como las incrustaciones ocurren sobre las superficies
de paredes internas del equipo de reacción, según se
15 describe arriba, el interior de la columna de absorción
experimenta una pérdida incrementada de presión y el
interior de las tuberías sufre de atascos, creando va-
rios problemas en el modo de operación, mantenimiento
y control del sistema de reacción. Entre las medidas
20 adoptadas para la eliminación de las incrustaciones así
formadas en el sistema, está incluido generalmente un
tratamiento químico, por el que las incrustaciones for-
madas se disuelven y purgan por el uso de productos
químicos y un tratamiento mecánico, por lo que las in-
25 crustaciones formadas se rascan desprendiéndose y se
lavan con agua continua o intermitentemente. El ante-
rior tratamiento tiene un inconveniente en que las ope-
ración del sistema de reacción tiene que suspenderse

1 temporalmente para que el sistema se someta al trata-
miento o, si no se desea interrumpir el funcionamiento
por el tratamiento, el sistema de reacción tiene que
5 proveerse de unidades extras de conservación y, por consi-
guiente, comprende un pesado gasto en términos de ope-
ración o de equipo. En el último tratamiento no puede
obtenerse satisfactoriamente una completa eliminación
de las incrustaciones, particularmente cuando el equipo
de reacción es de una gran capacidad.
10 Por lo tanto, es un objeto del presente invento procura-
rar un método para la supresión de dióxido de azufre
por el así llamado proceso húmedo, por el que la supre-
sión del dióxido de azufre, desde el gas de escape, con-
15 teniendo dióxido de azufre, puede efectuarse ventajosa-
mente sin comprender la formación de incrustaciones so-
bre las superficies de las paredes internas del equipo
de reacción.
20 Este objeto y otros objetos del presente invento resul-
tarán evidentes de la siguiente descripción.
Se hizo un estudio de investigación de una medida para
impedir la formación de incrustaciones durante el trata-
miento de unidad de escape conteniendo dióxido de azu-
25 fre en el antes mencionado sistema cerrado. Por consi-
guiente, se ha adquirido un conocimiento de que las
incrustación, que tiene su origen en el sulfato cálcico
disuelto en la solución, que se está haciendo circular
dentro del sistema, no ocurre cuando la solución acuosa

1 conteniendo la sal de álcali de ácido orgánico, con que
se pone en contacto el gas de escape, se obliga a conte
ner no menos de 0,3% de peso de cristales de yeso inme-
diatamente antes del contacto y la concentración del
5 sulfito de álcali en la solución acuosa se hace bajar
a no más de 2% de peso inmediatamente después del con-
tacto. También se ha sabido que en el sistema cerrado
arriba descrito, la deposición de cloruro, debida a la
10 acumulación de iones de cloro en la solución, que se
está haciendo circular en el sistema, pueden pedirse
concentrando una parte de la solución que se está ha-
ciendo circular a través del sistema y por ello se pue-
de convertir los iones de cloro, contenidos en ella en
15 la forma de una sal y procediendo subsiguientemente a
separar la sal formada. El presente invento se ha rea-
lizado en base de estos conocimientos.

De acuerdo con el presente invento, por lo tanto, se ha
20 previsto un procedimiento para eliminar dióxido de azu-
fre desde el gas de escape en el sistema cerrado, in-
cluyendo dicho procedimiento al hacer que la solución
acuosa, conteniendo una sal de álcali de ácido orgáni-
co, contenga por lo menos 0,3% de peso de cristales de
25 yeso, inmediatamente antes de que la solución acuosa
(conteniendo el yeso disuelto) se ponga en contacto con
el gas de escape y haciendo que la concentración del
sulfito de álcali en la solución acuosa baje a no más
de 2% de peso inmediatamente después del contacto. De
30

1 acuerdo con este invento, se ha previsto además un pro-
cedimiento para eliminar dióxido de azufre desde el gas
de escape en el sistema cerrado, incluyendo dicho méto-
do el hacer que la solución acuosa, conteniendo una sal
5 de álcali de ácido orgánico, contenga por lo menos 0,3%
de peso de cristales de yeso, inmediatamente antes de
que la solución acuosa se ponga en contacto con el gas
de escape, haciendo que la concentración de sulfito de
álcali en la solución acuosa, baje no más de 2% de pe-
10 so inmediatamente después del contacto y concentrando
una parte de la solución, que se está haciendo circu-
lar en el sistema, para convertir por ello los iones
de cloro contenidos en ella, en una sal y separando la
15 sal formada.

Con referencia a los dibujos adjuntos:

La fig. 1, es un diagrama de flujo de un procedimiento
comprendido en la puesta en práctica del presente in-
20 vento, cuyo procedimiento incluye someter una parte del
eflu-ente de la columna de absorción al tratamiento pa-
ra oxidación, formando yeso desde una parte de la so-
lución oxidada resultante, separando una parte del ye-
so formado y, al mismo tiempo, combinando la porción
25 restante del eflu-ente desde la columna de absorción,
la porción restante de la solución oxidada, el filtra-
do obtenido en consecuencia de la separación de yeso
formado y el lodo conteniendo la parte restante del
yeso formado(en forma cristalina y usando la mezcla
30

1 combinada como el líquido de alimentación a la columna de absorción;

La fig. 2, es el diagrama de flujo de un procedimiento comprendido en la puesta en práctica del presente invento, cuyo procedimiento incluye el someter todo el efluente de la columna de absorción a un tratamiento para oxidación, formando yeso desde una parte de la solución oxidada resultante, separando una parte del yeso formado y al mismo tiempo combinando la parte restante de la solución oxidada, el filtrado obtenido en consecuencia de la separación de yeso formado y el lodo conteniendo la parte restante del yeso formado (en forma cristalina) y usando la mezcla combinada como el líquido de alimentación a la columna de absorción; y

La fig. 3, es el diagrama de flujo de un procedimiento comprendido en la puesta en práctica de este invento, que incluye someter todo el efluente de la columna de absorción a tratamiento para aspiración, formando yeso de toda la solución oxidada resultante de la oxidación, separando una parte del yeso formado y, al mismo tiempo, combinando el filtrado obtenido en consecuencia de la separación de yeso formado y el lodo conteniendo la porción restante de yeso formado (en forma cristalina) y usando la mezcla combinada como líquido de alimentación a la columna de absorción.

En el presente invento, el gas de escape, conteniendo dióxido de azufre, es tratado por el antes mencionado

1 sistema cerrado y, al mismo tiempo, la solución acuosa
conteniendo una sal de álcali de ácido orgánico, se
obliga a contener en la misma no menos de 0,3% de peso
de cristales de yeso, inmediatamente antes de poner en
5 contacto la solución acuosa con el gas de escape y la
concentración de sulfito de álcali en la solución acuosa
que hace caer no menos de 2% de peso inmediatamente
después del contacto. Las sales de álcali de ácido orgánico,
10 que son utilizables en este caso, son sales de sodio, sales de potasio, sales de magnesio y sales de amonio de ácidos orgánicos, tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico y ácido succínico. Son ejemplos, acetato sódico, acetato de magnesio y
15 butirato de amonio. Al propósito de hacer que la solución acuosa (la solución que se está haciendo circular en el sistema) conteniendo la sal de álcali de ácido orgánico, contenga no menos de 0,3% de peso de cristales de yeso, inmediatamente antes del contacto con el
20 gas de escape, es suficiente permitir que el líquido de alimentación en camino hacia la columna de absorción, contenga no menos de 0,3% de peso de cristales de yeso, para el gas de escape y la solución acuosa se
25 designa a ponerse en contacto mutuo dentro de la columna de absorción. Cuando el líquido de alimentación hacia la columna de absorción se hace contener en el mismo no menos de 0,3% de peso de cristales de yeso, la cantidad de cristales de yeso en el líquido de alimentación excederá del peso equivalente del yeso di-
30

1 suelto en una cantidad correspondiente a su solubilidad
Aunque la cantidad de cristales de yeso en el líquido
de alimentación es variable con el tipo de columna de
absorción en uso, los cristales de yeso pueden estar
5 presentes en una cantidad tal, que se convierta el lí-
quido de alimentación en la forma de lodo. En el caso
de que la columna de absorción llegase a tener en ella
placas perforadas, por ejemplo, el líquido de alimen-
10 tación puede ser obligado a contener en el mismo alre-
dedor de 25% de peso de cristales de yeso. Desde el
punto de vista práctico, la cantidad de cristales de
yeso, que deben contenerse en el líquido de alimenta-
ción hacia la columna de absorción se prefiere que caí
15 ga dentro del alcance desde 1 a 10%. A los fines de
permitir que el líquido de alimentación hacia la co-
lumna de absorción contenga cristales de yeso, como se
ha descrito arriba, es suficiente separar toda una par-
20 te del sulfato cálcico, formado en consecuencia de la
conversión del sulfato de álcali en sulfato de calcio
en el sistema cerrado, y permitir que la parte restan-
te del sulfato de calcio se arrastre por la solución,
que se está haciendo circular. Cuando el líquido de
25 alimentación hacia la columna de absorción (la solución
acuosa conteniendo una sal de álcali de ácido orgánico
e incorporando adicionalmente cristales de yeso, se
pone en contacto con el gas de escape dentro de la co-
30 lumna de absorción, si el yeso disuelto se hace cris-

1 talizar entonces y allí, se adherirá a los cristales de
yeso ya presentes en el líquido y no se dejará adherir
sustancialmente a la superficie de pared interior de
la columna de absorción. Al fin de hacer que la concen-
5 tración de sulfito de álcali en la solución acuosa, con-
teniendo la sal de álcali de ácido orgánico, caiga no
más de 2% de peso inmediatamente después de su contac-
to con el gas de escape, es suficiente controlar la
concentración de sulfito de álcali en el líquido de
10 alimentación hacia la columna de absorción, en el al-
cance desde 0 a 1% de peso. Generalmente, el contenido
de dióxido de azufre en el gas de escape, es del orden
de 1.000 a 3.000 partes por millón. La cantidad de solu-
15 ción acuosa puesta en contacto con 1 Mm³ de gas de
escape es de 2 a 3 litros. Si la concentración del sul-
fito de álcali en el líquido de alimentación hacia la
columna de absorción es menor que 1% de peso, entonces
la concentración de sulfito de álcali en la solución
20 acuosa conteniendo la sal de álcali de ácido orgánico,
inmediatamente después del contacto con el gas de es-
cape (el efluente desde la columna de absorción) pue-
de controlarse no más de 2% de peso. En este caso, cuan-
25 do el contenido de dióxido de azufre en el gas de es-
cape, es más alto que en el orden de 1.000 a 3.000 par-
tes por millón, entonces la concentración de sulfito
de álcali en el efluente desde la columna de absorción
puede controlarse en no más de 2% de peso, incrementan

1 do la cantidad de la solución acuosa, que deba ponerse
en contacto con el gas de escape. Específicamente, a
los fines de hacer que la concentración de sulfito de
5 álcali en el efluente desde la columna de absorción caiga
no más de 2% de peso, es suficiente ajustar adecuadamente
el grado de la oscilación que está comprendida, cuando una
parte del sulfito de álcali es oxidada y su parte restante
se hace circular directamente hacia la columna de absorción.
10 o la totalidad del sulfito de álcali se oxida en el antes
mencionado sistema cerrado. La reacción entre el yeso disuelto
y el sulfito de álcali, en la solución, que se está haciendo
circular dentro del sistema, difícilmente puede ocurrir ya más,
15 cuando la concentración del sulfito de álcali en el efluente
desde la columna de absorción se rebaja no más de 2% de peso.

Además, al propósito de eliminar iones de cloro expuestos
a acumularse en el líquido circulante durante el
20 tratamiento del gas de escape, por el antes mencionado sistema
cerrado, el presente invento hace que la solución acuosa,
conteniendo la sal de álcali de ácido orgánico, contenga en
la misma no menos de 0,3% de peso de cristales de yeso
25 inmediatamente antes del contacto con el gas de escape,
también haga que la concentración de sulfito de álcali en la
solución acuosa se rebaje no más de 2% de peso inmediatamente
después del contacto y, al mismo tiempo, se concentre una parte
30 de la

1 solución que se está circunlando dentro del sistema, de
modo que se conviertan los iones de cloro, contenidos
en ella, en una sal, y se separe la sal formada. Esta
5 concentración de la parte de la solución en circulación
se realiza satisfactoriamente retirando una parte de la
solución en circulación a través de un punto adecuado
en el sistema y concentrando la solución retirada por
un método ordinario, tal como, por ejemplo, calentando.
10 Por este tratamiento, los iones de cloro en la solu-
ción se educen en la forma de cloruro de álcali. La
concentración puede efectuarse hasta que el volumen de
la solución retirada disminuya a 1/2 hasta 1/3. El educ
to, que resulta de esta concentración se separa (clo-
15 ruro de álcali sólo, o bien ocasionalmente en conjun-
ción con otras sales, tales como sulfato de álcali y
semejantes), desde la solución, y el filtrado resul-
tante de la separación se mezcla con la solución cir-
culante, para ulterior servicio. La solución retirada,
20 de otro modo, se evapora preferentemente a sequedad.
Eliminando así los iones de cloro, que se exponen a
acumularse dentro de la solución circulante, puede in-
pedirse eficazmente la formación de incrustaciones, de
25 bidas a adherencias de sales a las superficies de pa-
redes internas del equipo de reacción. En este caso, la
concentración de iones de cloro en la solución circu-
lante, se rebaja por debajo de la concentración tole-
rable. La concentración tolerable de iones de cloro se
30

1 gobierna, como una cosa práctica, por la composición
de la solución circulante. Cuando una solución acuosa,
conteniendo sal de sodio de un ácido orgánico, se usa
5 como la solución destinada al contacto con el gas de
escape, por ejemplo, los iones de cloro en la solución
circulante se convertirán en cloruro sódico y se disol-
verán en aquella forma en la solución de circulación.
En agua corriente, el cloruro sódico se disuelve en al
10 rededor de 26% de peso. En una solución acuosa conte-
niendo 15% de peso de acetato sódico y 3% de peso de
sulfato sódico, se alcanza la saturación después de ha-
berse disuelto cloruro sódico hasta alrededor de 5,6%
de peso. Si en una solución acuosa conteniendo 2% de
15 peso de acetato sódico, 1,6% de peso de sulfato sódico
y 5% de peso de sulfato de magnesio, la saturación se
alcanza después de haber disuelto cloruro sódico alre-
dedor de 10% de peso. Teóricamente, es suficiente con-
20 trolar la concentración de iones de cloro en la solu-
ción circulante por debajo de 5% de peso como cloruro
sódico, (por debajo de 3% de peso como iones de cloro).
En consideración a la posible variación en la composi-
ción de la solución circulante y la concentración en
25 la solución en el curso de absorción, sin embargo, es
seguro controlar la concentración de iones de cloro
por debajo de 2% de peso como iones de cloro. La pre-
sencia de iones de cloro en la solución circulante,
30 frecuentemente causa la corrosión del equipo en uso.

1 La posibilidad de corrosión por iones de cloro es re-
mota, puesto que la concentración de iones de cloro
está controlada por debajo de los límites.
Ahora, el presente invento se describirá más específi-
5 camente con referencia al dibujo anexo.
En la fig. 1, el gas de escape 2, conteniendo dióxido
de azufre y cloruro de hidrógeno, se produce en una co-
luna 1 de absorción, en que el mismo se somete a po-
nerse en contacto con una solución acuosa conteniendo
10 la sal de álcali de ácido orgánico y cristales de ye-
so, de modo que el dióxido de azufre sea absorbido y
fijado en la forma de sulfito de álcali. Una parte del
efluente 4 desde la columna 1 de absorción, que con-
15 tiene el sulfito de álcali formado, se retira por vía
de un tubo 5 en una columna oxidadora 6, en la que se
oxida con aire u oxígeno 7 para tener convertido el
sulfito de álcali en el correspondiente sulfato de ál-
cali. Una parte de la solución oxidada se entrega a un
20 tanque 8 productor de yeso, en que se combina con car-
bonato cálcico o hidróxido cálcico 9 para dar origen
a yeso. Una parte del lodo, conteniendo el yeso for-
mado, se separa en un tanque 10 de filtración. El fil-
25 trado 11 es combinado con lodo 12 conteniendo la parte
restante de yeso, la parte restante del efluente 4 de
la columna 1 de absorción y la parte restante de la
solución oxidada. La mezcla combinada, entonces se usa
30 como líquido alimentador 3 hacia la columna de absor-

1 ción 1. Incrementando la proporción de la solución a
través de la columna 6 oxidadora en el líquido de ali-
mentación 3 para uso en la columna de absorción 1, la
concentración de sulfito de álcali en el efluente 4 des-
5 de la columna de absorción 1 puede controlarse no más
de 2% de peso, y el yeso disuelto puede impedirse que
se cristalice en la forma de sulfito cálcico. Las figs.
2 y 3 representan procedimientos, en que todo el eflu-
10 ente de la columna de absorción es enviado a través de
la columna oxidadora y después se hace circular como
el líquido alimentador hacia la columna de absorción.
Así, el líquido de alimentación hacia la columna de
absorción ya no permite la presencia de sulfito de ál-
15 cali. En la fig. 2, la referencia 21 significa una co-
lumna de absorción, 22 unidad de escape, 23 un líquido
alimentador hacia la columna de absorción 21, 24 un
efluente desde la columna de absorción 21, 25 un tubo,
26 una columna oxidadora, 27 aire u oxígeno, 28 un
20 tanque productor de yeso, 29 carbonato cálcico o hidró-
xido cálcico, 30 un tanque de filtración, 31 un filtra-
do y 32 un lodo conteniendo la parte restante de yeso,
respectivamente. En la fig. 3, 41 significa una colum-
na de absorción, 42 un gas de escape, 43 un líquido ali-
25 mentador hacia la columna de absorción 41, 44 un efluen-
te desde la columna de absorción 41, 45 un tubo, 46 una
columna oxidadora, 47 aire u oxígeno, 48 un tanque pro-
ductor de yeso, 49 carbonato cálcico o hidróxido cálcico

1 co, 50 un tanque de filtración, 51 un filtrado y 52 un lodo conteniendo la parte restante de yeso, respectivamente.

5 Además, en los procedimientos ilustrados en las figs. 1 a 3, el presente invento efectúa la eliminación de iones de cloro, expuestos a acumularse dentro de la solución circulante, retirando a través de un tubo derivado una parte de la solución, que se está haciendo circular dentro del sistema, preferentemente una parte del 10 efluente desde la columna oxidadora o una parte del filtrado resultante de la separación de yeso, y concentrando la solución retirada. Esto se realiza, en el caso de un procedimiento de la fig. 1, retirando una 15 parte de la solución circulante por vía del tubo 13, entregando la solución retirada dentro del dispositivo de concentración 14 y concentrando en el mismo la solución. En la fig. 2, la referencia 33 significa un tubo y 34 un dispositivo de concentración, que debe 20 usarse al propósito de concentración. En la fig. 3, la referencia 53 significa un tubo y 54 un dispositivo de concentración, respectivamente. La cantidad de solución a retirar por vía del tubo derivado, naturalmente varía con la cantidad de iones de cloro, que 25 posiblemente puedan mezclarse con la solución circulante y adicionalmente con la más alta concentración plenamente establecida de iones de cloro en la solución. Cuando un gas de escape conteniendo 50 partes por mi-

1 llón de gas de ácido clorhídrico en adición a SO_2 es
tratado a un régimen de flujo de 1.000 de Nm^3 /hora por
ejemplo, los iones de cloro contenidos en el gas de es-
5 cape se liberan para ser disueltos en la solución cir-
culante a un régimen de alrededor de 80 kg/hora.

En este caso, para el propósito de controlar los iones
de cloro en su concentración en la solución circulante
por debajo de 2% de peso, una parte de la solución cir-
10 culante tiene que ser retirada a un régimen de flujo de
4 toneladas/hora por vía del tubo I3, se introduce en
el dispositivo de concentración I4 y se libera de los
sólidos conteniendo cloruro de álcali, tanto como por
evaporación a sequedad en el procedimiento ilustrado
15 en la fig. 1, por ejemplo.

Con referencia a los procedimientos ilustrados en las
figs. 1 a 3, cuando una parte del lodo, conteniendo el
yeso formado, se utiliza en su forma inalterada como
una parte del líquido de alimentación hacia la columna
20 de absorción, el yeso, que se evite en la solución cir-
culante debido al valor pH rebajado y al contenido de
sulfato de álcali incrementado resultante de la absor-
ción de SO_2 dentro de la columna de absorción, se obli-
25 ga a depositarse sobre el yeso cristalino y, por lo tan-
to, se impide que se adhiera a las superficies de pared
interior del equipo de reacción. En este caso, la can-
tidad del lodo conteniendo yeso, que constituye una
parte del líquido de alimentación hacia la columna de
30

1 absorción, varía con la concentración de yeso en el
lodo,. Naturalmente que está permitido separar los cris-
tales de yeso formados en su importe entero y añadir
5 una parte de los cristales de yeso separados al líqui-
do de alimentación hacia la columna de absorción. Esta
operación no es preferible porque trae consigo un tra-
bajo complicado.

Ahora el presente invento se describirá más especifi-
camente con referencia a ejecuciones preferidas. El pre-
10 sente invento no está limitado de ningún modo a estos
ejemplos de trabajo.

Ejemplo 1:

15 Una columna de absorción fue formada rellorando un ci-
lindro de vidrio de 15 cms. de diámetro y 150 cms. de
altura con anillos de Raschig. Por el procedimiento
ilustrado en la fig. 2, un gas de escape resultante de
la combustión de carbón y conteniendo 2.000 partes por
20 millón de SO_2 y 50 partes por millón de cloruro de hi-
drógeno fue tratado a un régimen de flujo de $70 \text{ m}^3/\text{ho}$
ra. En la primera etapa de este tratamiento, una solu-
ción acuosa, conteniendo 15% de peso de acetato só-
dico, 3% de peso de sulfato sódico, 0,7% de peso de
25 yeso disuelto y 5% de peso de yeso cristalino se ali-
mentó a un régimen de 330 litros/hora dentro de la co-
lumna de absorción a través de su porción de cabeza pa-
ra efectuar la absorción de SO_2 . El tratamiento para
la eliminación de iones de cloro no fué iniciado hasta
30

1 que la concentración de iones de cloro que amenazaban
acumularse en la solución circulante, había aumentado
a 1,5% de peso.

5 Después de haber alcanzado la solución, que emanaba de
la columna de absorción, por vía de su porción de fon-
do, el punto de contener 14,7% de peso de acetato de
sodio, fue de 0,2% de peso de sulfito de sodio, 2,1%
de sulfato de sodio, 0,5% de peso de ácido acético,
10 1,5% de peso de iones de cloro, 0,3% de peso de yeso
disuelto y 5,5% de peso de yeso cristalino, una parte
del efluente desde la columna osciladora fue retirada
a un régimen de 0,37 litro/hora, se ajustó a un pH 3
y se evaporó a sequedad para procurar 90,3 g/hora de
15 sólidos conteniendo alrededor de 10% de peso de NaCl.
Otra parte del efluente desde la columna oxidadora fue
entregada a un régimen de 30 litros/hora al tanque pro-
ductor de yeso y su parte restante fue devuelta a la
columna de absorción. En el tanque productor de yeso,
20 se añadieron 592 g/hora de carbonato cálcico para pro-
ducir yeso, que fue separado por filtración y secado
para producir 2.780 g/hora de yeso seco. Una parte de
ese yeso fue devuelta a un régimen de 1.725 g/hora en
25 conjunción con un filtrado conteniendo 15% de peso de
acetato sódico y 0,7% de peso de yeso disuelto a la
columna de absorción.

La mezcla de este filtrado con yeso cristalino y el
30 efluente desde la columna oxidadora más 33 g/hora de

1 hidróxido sódico y 3,5 kg/hora de agua se utilizó como
el líquido alimentador hacia la columna de absorción.
Este líquido fue analizado para contener aproximadamen-
5 te 14,9% de peso de acetato sódico, 0,3% de peso de áci-
do acético, 0,6% de peso de yeso disuelto, 1,5% de peso
de iones de cloro y 5,2% de peso de yeso cristalino.
Cuando la operación descrita arriba fue continuada du-
rante 300 horas, la superficie de pared interna de la
10 columna de absorción, la superficie de los anillos de
Raschig no se observó que retuviera ningún depósito ad-
herido.

Durante la operación, la proporción de absorción de
dióxido de azufre pudo mantenerse por encima de 99%.

15 Ejemplo 2:

Similarmente al Ejemplo 1, un cilindro de vidrio de 15
cms. de diámetro y 150 cms. de longitud fue relleno
con anillos de Raschig y se utilizó como una columna de
absorción. Por el procedimiento ilustrado en la fig.3,
20 un gas de escape, resultante de la combustión de carbón
y conteniendo 2.000 partes por millón de SO_2 y 50 par-
tes por millón de HCl se trató a un régimen de flujo de
70 Nm³/hora. En la primera etapa de este tratamiento,
25 una solución acuosa conteniendo 2,4% de peso de acetato
sódico se alimentó a un régimen de flujo de 330 litros
/hora hacia la columna de absorción a través de su pro-
cción de cabeza. El tratamiento para eliminación de io-
nes de cloro no se inició hasta que la concentración

1 de iones de cloro, que amenazaban con acumularse en la
solución, hubiera aumentado para alcanzar 2% de peso.
Después de que la solución, que debía retornarse a la
porción de cabeza de la columna de absorción hubiera
5 alcanzado el punto de contener 2,4% de peso de acetato
sódico, 6,7% de peso de sulfato sódico, 0,1% de peso de
sulfito sódico, 0,2% de peso de yeso disuelto, 5% de
peso de yeso cristalino y 2% de peso de iones de cloro,
10 una parte, 0,3 litros./hora, del efluente, 330 litros
/hora, de la columna oxidante fue retirada, ajustada a
un pH 3 y después evaporada a sequedad para procurar 56
g./hora de sólidos conteniendo 20% de peso de NaCl. El
ácido acético, que fue vaporizado en este tiempo, fue
15 recuperado y retornado a la solución circulante. La par
te restante del efluente desde la columna oscilante fue
entregada a la columna productora de yeso, en que fue
mezclada con 467 g/hora de cal muerta para producir ye-
so. Una parte del lodo conteniendo el yeso formado, fue
20 filtrada para producir 1.097 g/hora de yeso. Este fil-
trado y el lodo restante, conteniendo el yeso, se mez-
claron entre sí. La mezcla fue añadida además con 21,3
gr. hora de hidróxido sódico y 3,5 kg./hora de agua y
se alimentó a la columna de absorción.
25 Cuando la operación fue continuada durante 1.000 horas,
como se ha descrito arriba, la superficie de pared in-
terior de la columna de absorción no se observó que re-
tuviera ningún depósito adherido. El efluente de la
30

1
5
10
15
20
25
30

columna de absorción fue analizado como conteniendo 20% de peso de acetato sódico, 7,0% de peso de sulfato sódico, 0,4% de peso de sulfito sódico, 0,3% de peso de ácido acético, 0,2% de peso de yeso disuelto, 5% de peso de yeso cristalino y 2% de peso de iones de cloro. No se observó ningún incremento de iones de cloro. Como la misma operación fue continuada sin el tratamiento para la eliminación de iones de cloro la concentración de iones de cloro alcanzó 2% de peso. Y cuando la operación fue ulteriormente continuada alrededor de 700 horas, iones de cloro en la solución circulante alcanzaron el punto de saturación. La superficie de pared interior de la columna de absorción se observó que había retenido depósitos adheridos, tales como de sales de sodio y sales de magnesio. La presente patente de invención recae sobre las siguientes reivindicaciones.

o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o
o-o-o-o-o-o
o

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento mejorado para eliminar dióxido de azufre de un gas de escape, en que dicho gas de escape se pone en contacto con una solución acuosa conteniendo una sal de álcali de un ácido orgánico para absorber el dióxido de azufre contenido en dicho gas de escape en la forma de sulfito de álcali y sulfato de álcali en dicha solución acuosa, insuflándose entonces en por lo menos una parte de la misma, oxígeno o aire para oxidar el sulfito de álcali contenido en la misma en sulfato de álcali y después de ello, a la solución restante, conteniendo sulfato de álcali, se añade carbonato de calcio o hidróxido de calcio para formar sulfato de calcio en ello por la reacción de dicho carbonato cálcico o dicho hidróxido de calcio con dicho sulfato de álcali, y el sulfato de calcio es separado de la solución de reacción y el filtrado resultante, junto con la parte no oxidada de dicha solución acuosa, si la hubiera, se pone en contacto cíclicamente con dicho gas de escape, caracterizado por la mejora que comprende las etapas de: a) hacer que dicha solución acuosa contenga en la misma no menos de 0,3 por ciento de peso de yeso cristalino inmediatamente antes del contacto con dicho gas de escape; y (b) haciendo que la concentración de sulfito de álcali en dicha solución acuosa baje no más de 2 por ciento de peso inmediatamente después de dicho contacto.

- 1 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque la cantidad de yeso cristalino contenido
5 en dicha solución acuosa inmediatamente antes de dicho
contacto cae en el alcance de 1 a 10 por ciento de pe-
so.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque dicho gas de escape es un gas de escape de
combustión conteniendo cloruros.
- 10 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracte-
rizado porque dicho combustible es carbón.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque se añade una etapa adicional, consisten-
te en concentrar una parte de la solución, que está
15 circulando dentro del sistema, para convertir por ello
los iones de cloro, contenidos en la misma, en una sal,
y separando la sal formada.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracte-
rizado porque dicho gas de escape es un gas de escape
20 de combustión de combustible conteniendo cloruros.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracte-
rizado porque dicho combustible es carbón.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracte-
rizado porque la cantidad de yeso cristalino contenido
25 en dicha solución acuosa inmediatamente antes de dicho
contacto cae en el alcance desde 1 a 10 por ciento de
peso.
- 9.- Procedimiento mejorado para eliminar dióxido de
- 30

1 azufre de un gas de escape.

Según se describe y reivindica en esta memoria descriptiva.

Se detalla e ilustra con los dibujos que se acompañan.

5 Y cuya memoria descriptiva consta de 28 hojas de texto, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

22 JUN. 1976

10 CARLOS ROEB
P. P.

Fdo.: Alfonso Sánchez

15

20

25

30

22 JUN 1970

FIG.1

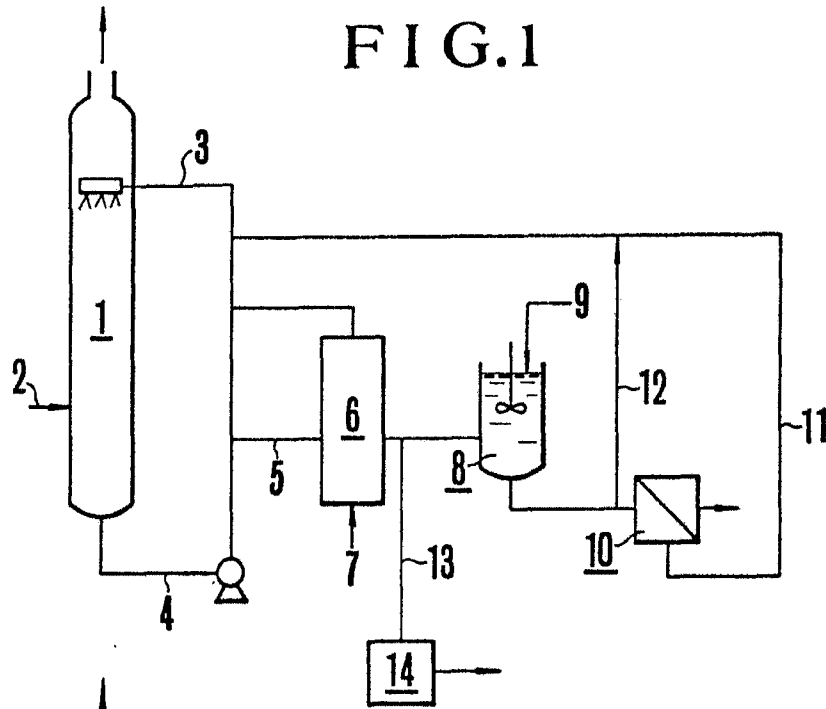
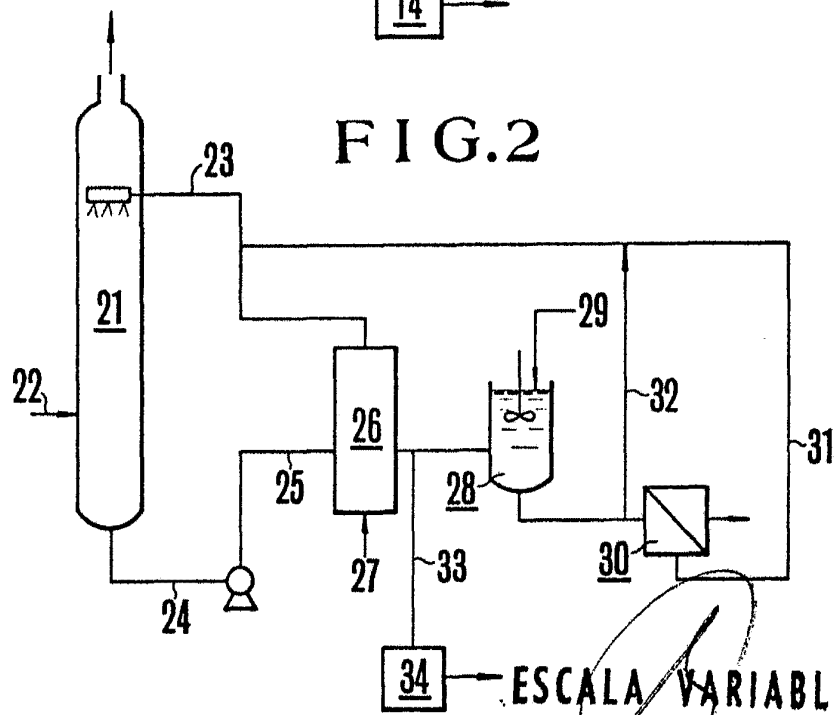


FIG.2

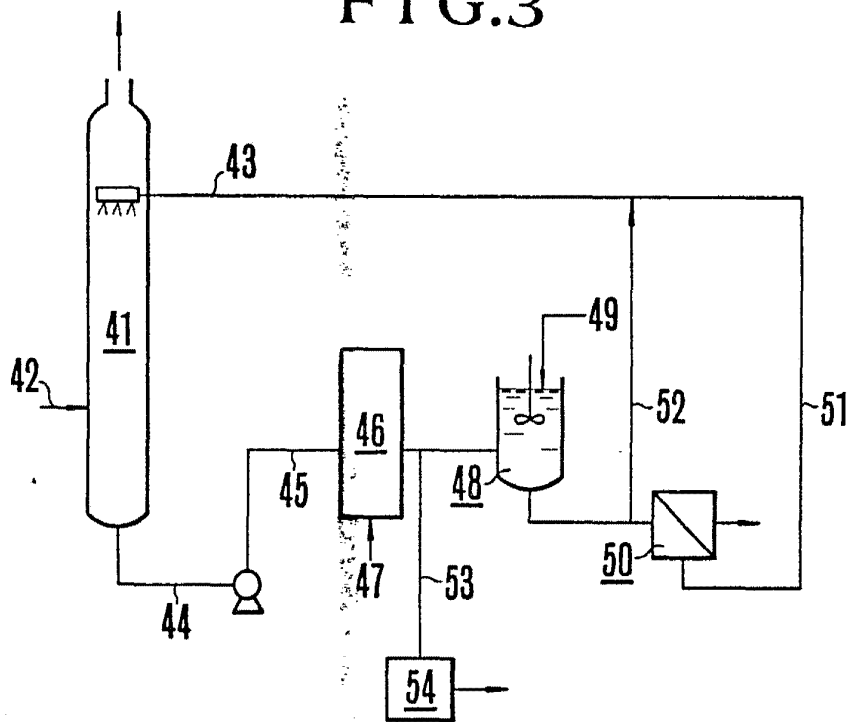


ESCALA VARIABLE
CARLOS BOEB
P.E.

Fdo: Pedro Matamorón

22 JUN 1978

FIG.3



ESCALA VARIABLE
CARLOS ROEB
P.P.
Fdo: Pedro Matamorón