



ESPAÑA

ES

11

NUMERO

461.638

A 1

21

22

FECHA DE PRESENTACION

16.8.77

20 OCT. 1978

**PATENTE DE INVENCION**

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
714.793	16.8.76	EE.UU. de A.
804.620	8.6.77	EE.UU. de A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL B01D 2 CO1B	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR OXIDOS DE AZUFRE DE UNA CORRIENTE GASEOSA.

71 SOLICITANTE (S)

HAL B.H. COOPER

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

4234 Chevy Chase Drive, Flintridge, California 91011, EE.UU. de A.

72 INVENTOR (ES)

el mismo solicitante.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La presente invención se refiere a un proceso cíclico para eliminar los óxidos de nitrógeno de valencia inferior de mezclas gaseosas, que incluye el tratamiento de dichas mezclas con un medio acuoso que contiene carbonato de metal alcalino y bicarbonato de metal alcalino y un oxidante para formar óxidos de nitrógeno de valencia superior y capturar esos óxidos como sales de metal alcalino, especialmente nitritos y nitratos, en un medio acuoso producto que contiene carbonato/bicarbonato. La recuperación altamente selectiva de nitratos en pureza y rendimiento elevados puede efectuarse a continuación, por ejemplo por cristalización, aumentando fuertemente los carbonatos y bicarbonatos de metal alcalino, la selectividad y el rendimiento de los nitratos. Los nitritos producidos se convierten en nitratos por oxidación después de disminuir el pH del medio acuoso producto a menos de 9 aproximadamente.

Un proceso cíclico para eliminar el dióxido de azufre de mezclas de gas incluye tratar estas mezclas con un medio acuoso que contiene carbonato de metal alcalino y bicarbonato de metal alcalino, en donde la relación de metal alcalino y dióxido de azufre no es menor que 2 aproximadamente. Los contenidos en azufre se pueden recuperar del medio acuoso producto que contiene carbonato/bicarbonato/sulfito resultante como sulfato de metal alcalino o sales de sulfito, que se eliminan por cristalización del medio acuoso producto que contiene carbonato. Igual que con los nitratos, el sistema de carbonato/bicarbonato aumenta considerablemente el rendimiento del sulfato o sulfito durante la cristalización.

Cuando las mezclas de gas incluyen tanto dióxido de azufre como óxidos de nitrógeno de valencia inferior,

los procesos para eliminar y recuperar óxidos de nitrógeno de valencia inferior y dióxido de azufre puede combinarse en un solo sistema eliminación/recuperación, o puede efectuarse convenientemente en secuencia.

5                   La presente invención se refiere a procesos para eliminar y recuperar dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno de valencia inferior de mezclas gaseosas que los contienen, y especialmente de mezclas que tengan bajas concentraciones de estas sustancias. Entre tales mezclas se incluyen gases de  
10                   combustión producidos al quemar carbón, petróleo, y otros hidrocarburos de bajo peso molecular en las plantas de energía eléctrica, hornos industriales y similares. Los óxidos de nitrógeno de valencia inferior, tales como el óxido nítrico (NO) son muy difíciles de eliminar de estas mezclas. No obstante, los óxidos de nitrógeno son considerados como contaminantes de la atmósfera, y muchas naciones obligan ahora a reducir su emisión a la atmósfera. Esta invención no solamente permite que se cumplan tales ordenanzas, sino que también permite la recuperación de estos contaminantes como productos  
15                   comercialmente valiosos en cantidad y calidad tal que el control de la contaminación del aire puede hacerse rentable en el mejor de los casos, o al menos mucho menos costoso en el peor de los casos.

25                   La presente invención también se refiere a procesos para la eliminación del dióxido de azufre de las mezclas gaseosas, incluyendo aquellas que contienen dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno de valencia superior y óxidos de nitrógeno de valencia inferior e independiente de si se realiza también la eliminación de tales óxidos de nitrógeno de  
30                   esas mezclas. Estos procesos alcanzan porcentajes de elimina-

ción notablemente superiores a procesos ampliamente adoptados tales como el proceso Wellman-Lord y la depuración con cal-piedra caliza, y permiten una cierta flexibilidad en la recuperación de los contenidos de azufre así eliminados. En particular, la recuperación del azufre, en forma de sulfato, a través de la cristalización es rápida, segura y de gran selectividad. También en este caso, la elevada recuperación y eliminación de los contenidos de azufre como productos comerciales útiles, a través de este proceso, hace posible un perfeccionamiento significativo en la economía de la evacuación, hasta ahora costosa, de los contaminantes de dióxido de azufre de mezclas gaseosas tales como los gases de combustión.

Cuando una mezcla gaseosa incluye tanto dióxido de azufre cuanto óxidos de nitrógeno de valencia inferior, e interesa la eliminación de ambos, estos nuevos procesos para eliminar y recuperar dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno de valencia inferior pueden combinarse en un solo paso, o bien efectuarse escalonadamente, ofreciendo este último procedimiento ciertas ventajas de tratamiento sobre el proceso combinado.

La conversión de óxidos de nitrógeno de valencia inferior en óxidos de nitrógeno de valencia superior, para facilitar su eliminación de una mezcla gaseosa no es, en líneas generales, un concepto totalmente nuevo. Así, por ejemplo, las patentes de los Estados Unidos números 1.420.477, 3.733.393 y 3.927.177 proponen la oxidación de los óxidos de nitrógeno para eliminarles más fácilmente de la corriente gaseosa. La patente de los Estados Unidos No. 3.873.672 emplea un método afín para eliminar el dióxido de azufre de las mezclas gaseosas que los contienen. Todos estos sistemas buscan

5 primordialmente la simple eliminación de los contaminantes y  
son de aplicación costosa. Ninguno de ellos expone la elimina-  
ción de los óxidos de nitrógeno o dióxido de azufre contami-  
nantes, o de ambos, de los gases de combustión y recuperación  
de los mismos como productos útiles de manera práctica y eco-  
nómica. Los gases de combustión procedentes del quemado de  
los combustibles carbonosos incluyen también cantidades impor-  
tantes de dióxido de carbono. Estas cantidades pueden encon-  
trarse en la gama de 5 a 20 % aproximadamente en volumen. Aun-  
10 que la emisión a la atmósfera del dióxido de carbono no se en-  
cuentra fuertemente atacada en la actualidad como problema am-  
biental, la captura y recuperación del dióxido de carbono pue-  
de ser muy conveniente para proporcionar materias primas para  
otros productos comercialmente valiosos. Las técnicas de recu-  
15 peración que forman partes importantes de los procesos de la  
presente invención permiten la recuperación de volúmenes im-  
portantes de dióxido de carbono de gran pureza y bajo costo,  
contribuyendo así a la eficiencia general y a la economía de  
estos procesos.

20 La presente invención proporciona procesos para  
tratar mezclas gaseosas, incluido el dióxido de carbono, y al  
menos óxido de nitrógeno de valencia inferior para la elimina-  
ción de estos óxidos de nitrógeno de valencia inferior, inclu-  
yendo el tratamiento de una mezcla gaseosa, que contiene es-  
25 tos gases, con un medio acuoso que contiene carbonato de me-  
tal alcalino, bicarbonato de metal alcalino y un oxidante pa-  
ra convertir los óxidos de nitrógeno de valencia inferior en  
óxidos de nitrógeno de valencia superior, en el que el carbo-  
nato de metal alcalino y el bicarbonato de metal alcalino se  
30 encuentran presentes en exceso estequiométrico de la cantidad

necesaria para formar sales de metal alcalino de los óxidos de nitrógeno de valencia superior, recuperando entonces un medio acuoso producto del tratamiento que incluye estas sales de metal alcalino. El producto del medio acuoso recuperado es por sí un producto valioso que puede utilizarse, por ejemplo, como fertilizante líquido. Preferentemente el proceso comprende, sin embargo, la recuperación de las sales de metal alcalino del medio acuoso producto, y la recirculación del medio acuoso producto al proceso de tratamiento. El tratamiento del gas se efectúa preferentemente a temperaturas en la gama de unos 50 a 60° C., donde la mezcla gaseosa es gas de combustión. El oxidante efectúa la conversión del nitrógeno de valencia inferior en nitrógeno de valencia superior. El sistema de carbonato/bicarbonato forma inmediatamente sales de nitrilo y nitrato de los óxidos de nitrógeno de valencia superior, eliminándolos así de la mezcla gaseosa y facilitando su recuperación.

Los óxidos de nitrógeno inferior tienen valencias de +2, +3 y +4; los óxidos de nitrógeno de valencia superior, +3, +5 o ambas. El óxido de nitrógeno más común en los gases de combustión es el óxido nítrico de valencia inferior (NO), que por lo general supera la concentración de dióxido de nitrógeno en un factor de aproximadamente 10. En estas mezclas de gases de combustión, los óxidos de nitrógeno de valencia inferior pueden estar presentes en concentraciones en la gama de 200 a 20.000 ppm (partes por millón). Pero dado que estas mezclas se emiten a velocidades tan rápidas, por ejemplo, de aproximadamente 28,3 metros cúbicos por minuto a aproximadamente 28.315 metros cúbicos por minuto, de una central térmica de 500 megawattios, la cantidad emitida a la atmósfera

es ciertamente importante y crea un grave problema de contaminación atmosférica. Los procesos de la presente invención son especialmente aplicables a la reducción de estas emisiones, o al menos a su descenso a, por ejemplo, unas 50 partes por millón, sin impedir gravemente el elevado caudal de la corriente gaseosa procedente de la central térmica a la atmósfera. Estos procesos emplean un sistema de aceptor que captura y retiene los óxidos de nitrógeno de valencia superior formados en este proceso en solución no volátil, y permite que la concentración de estas sales suba a un nivel en el que la recuperación es comercialmente practicable. El sistema aceptor, incluido el carbonato de metal alcalino y el bicarbonato de metal alcalino, permite la recirculación del medio acuoso producto sin dejar de conservar los óxidos de nitrógeno de valencia superior en solución como sales de nitrilo y nitrato de metal alcalino. Y el sistema aceptor de carbonato/bicarbonato, además, fomenta una recuperación muy selectiva de los nitratos y nitritos de metal alcalino en cantidades comerciales, así como la cristalización a temperaturas superiores de lo que cabría esperar, aumentando así el rendimiento y disminuyendo la energía necesaria para evaporar y refrigerar el medio acuoso producto, para efectuar la cristalización de los productos de nitrato y nitrito.

Las mezclas de gases de combustión que pueden utilizarse en los nuevos procesos incluyen también el dióxido de carbono, y podrían incluir algo de monóxido de carbono. La concentración de dióxido de carbono en los gases de combustión y similares se encuentra normalmente en la gama de 5 % a 20 % aproximadamente, casi siempre alrededor de un 10 % a aproximadamente un 16 % en volumen. Durante el tratamiento de las

mezclas gaseosas conforme a la presente invención, el dióxido de carbono en las mezclas gaseosas se lleva a solución y forma carbonatos y bicarbonatos de metal alcalino por reacción con una sal de metal alcalino tal como hidróxido.

5                   La presencia de estos carbonatos y bicarbonatos de metal alcalino en el medio acuoso y su inter-conversión de sempeña una parte importante en una serie de formas diferentes en la práctica de la presente invención, totalmente aparte de su papel en la eliminación de los óxidos de nitrógeno y  
10                   azufre de la corriente gaseosa. Por ejemplo, el medio acuoso producto puede tratarse para recuperar parte o la totalidad de este dióxido de carbono absorbido. Además, la presencia de los carbonatos en el medio acuoso producto facilita la cristalización y recuperación de estas sales de metal alcalino como  
15                   nitrato de potasio y nitrito de potasio, disminuyendo sus solubilidades en mayor grado. En el medio acuoso producto, la conversión de carbonato en bicarbonato, por ejemplo por adición de dióxido de carbono, desciende el pH del medio acuoso producto. A su vez, esto facilita y apresura la oxidación del  
20                   nitrito en nitrato por el oxidante presente en dicho medio. Por el contrario, la conversión del bicarbonato en carbonato por calentamiento permite la recuperación no sólo del dióxido de carbono relativamente puro en grandes cantidades, sino que también facilita la recuperación del nitrato de potasio pro-  
25                   ducto por cristalización en mayor pureza y rendimiento.

                  El carbonato y bicarbonato de metal alcalino utilizados en el medio de tratamiento acuoso puede incluir cualquiera de los metales alcalinos, pero se prefiere el potasio. El carbonato potásico, en particular, es muy soluble en  
30                   medio acuoso, y tiene el efecto sorprendente de reducir la so

lubilidad y elevar sustancialmente la temperatura a la que puede cristalizarse el nitrato y el nitrito. Esto significa que se necesita menos energía para la concentración y refrigeración a fin de enfriar el medio acuoso producto para cristali-  
5      lizar el nitrato, y superiores selectividad y rendimiento del nitrato potásico durante la cristalización. El nitrato potási-  
co es un producto comercial valioso, especialmente como ferti-  
lizante, tanto por su nitrógeno como por su potasio.

El metal alcalino se introduce preferentemente  
10      en el paso de tratamiento de los procesos de la presente invención como hidróxido de metal alcalino, aunque puede propor-  
cionarse como carbonato de metal alcalino. Preferentemente,  
el hidróxido de metal alcalino se deriva electrolíticamente  
del haluro de metal alcalino. Así, por ejemplo, la electrólisis  
15      del cloruro potásico produce hidróxido de potasio en medio acuoso, así como hidrógeno y cloro gaseosos. El hidrógeno  
gaseoso puede utilizarse para obtener un oxidante tal como el  
peróxido de hidrógeno, y el cloro gaseoso un oxidante tal como  
el hipoclorito. Como variante, el mismo cloro se puede uti-  
20      lizar como oxidante.

El carbonato y bicarbonato de metal alcalino  
utilizados en el paso de tratamiento de los procesos de la  
presente invención se forma durante el proceso de tratamiento  
por reacción con dióxido de carbono procedente de la mezcla  
25      de gas con el hidróxido de metal alcalino alimentado al mismo.

La oxidación de óxidos de nitrógeno de valencia  
inferior con oxidantes preferidos produce un medio acuoso del  
producto incluidos nitritos, nitratos, carbonatos y bicarbona-  
tos de metal alcalino. Dado que los nitratos se eliminan mas  
30      facilmente de tales medios que los nitritos, conviene que los

nitritos se oxidan en los nitratos. Al contenido de dióxido de carbono que se encuentra normalmente en los gases de la combustión, es decir, alrededor del 14 %, en los medios de producto se encuentran presentes tanto el carbonato como el bicarbonato y es probable que el pH sea de 9 o mas. Sorprendentemente, el descenso a un pH inferior a 9 facilita la oxidación de los nitritos en nitratos en el medio acuoso producido. Este descenso del pH puede efectuarse añadiendo ácido suficiente para neutralizar el carbonato y convertirlo en bicarbonato, o, preferentemente, añadiendo dióxido de carbono al medio.

En estos procesos, este descenso del pH en conversión del nitrito en nitrato se efectúa mejor como primer paso en la recuperación del producto a fin de utilizar cualquier oxidante no usado en el medio acuoso de producto restante del gas de tratamiento y elevar la concentración de nitrato antes de su recuperación por cristalización. No obstante, este paso de conversión puede aplazarse en la recirculación del medio acuoso producto y puede incluso seguir a la recuperación del nitrato, a condición de que se encuentre presente o se añada suficiente oxidante al medio de recirculación para efectuar la oxidación.

Otro paso importante en la recuperación de productos del medio acuoso producto es la descarbonatación, en la que el bicarbonato, formado en el paso de tratamiento de los procesos, se convierte en carbonato y dióxido de carbono calentando el medio acuoso producto y extrayendo el dióxido de carbono. Este calentamiento se puede efectuar por extracción en vapor o por evaporación. En general, se necesita una cierta evaporación de agua para facilitar la cristalización

del producto. El dióxido de carbono así obtenido es de pureza elevada y puede utilizarse para su utilización en otros procesos, utilizarse para disminuir el pH del medio acuoso producto para facilitar la oxidación del nitrito en nitrato, o para ambas cosas a la vez. Aunque la descarbonatación sigue preferentemente a la conversión del nitrito en nitrato, la descarbonatación puede seguir inmediatamente después del paso de tratamiento del gas del proceso. Después de la conversión del bicarbonato en carbonato, el medio acuoso producto se refrigera para recuperar los nitratos de metal alcalino, preferentemente por cristalización.

Dado que el medio acuoso producto conteniendo carbonato/bicarbonato empleado en contacto con el gas mantiene fuertemente en solución los nitratos y nitritos de metal alcalino, el medio acuoso producto puede hacerse recircular varias veces a través de los pasos de tratamiento del gas para elevar la concentración del nitrato de metal alcalino lo suficientemente como para hacer que la recuperación del producto sea practicable y económica. Así cuando la concentración del nitrato se eleva a la gama de 2 % a 45 % aproximadamente, basándose en el peso del medio acuoso producto, la recuperación puede entonces realizarse con eficacia. Sorprendentemente, la presencia de carbonato potásico en el medio acuoso producto tiene un efecto pronunciado en la reducción de la solubilidad del nitrato potásico y hace así que su recuperación sea mucho mas fácil y económica. No solamente la temperatura a la que ocurre la cristalización es significativamente superior que cuando no está presente el carbonato potásico, sino que también mejora el rendimiento por pasada.

Los oxidantes que pueden ser utilizados en es-

tos procesos se encuentran entre los conocidos para oxidar óxidos de nitrógeno de valencia inferior, incluidos el cloro, dióxido de cloro, el hipoclorito, el ozono y el peróxido de hidrógeno. De entre estos, el peróxido de hidrógeno es especialmente preferido porque la recuperación del producto del medio acuoso producto es mas limpia y mas simple y el peróxido de hidrógeno se puede obtener a bajo costo. Pero los oxidantes que contienen halógeno tal como el cloro o el hipoclorito son mas activos y oxidan con mayor rapidez los óxidos de nitrógeno de valencia inferior que el peróxido de hidrógeno, y puede ser preferible cuando este beneficio supera las mayores dificultades que presentan los cloruros en la separación y recuperación de productos del medio acuoso producto.

La oxidación inicial en fase vapor, seguida por oxidación en fase líquida se verifica a mayor rapidez que la oxidación en fase líquida unicamente. Así, la oxidación puede iniciarse, y completarse total o parcialmente, antes que comience el tratamiento con medio acuoso oxidante. La oxidación en fase vapor queda favorecida por tener el oxidante en forma gaseosa cuando puede mezclarse con la mezcla de gas y ponerse directamente en contacto con el óxido nítrico o con el dióxido de nitrógeno. De los oxidantes anteriormente citados, el ozono, el cloro y el dióxido de cloro son gases a la temperatura ambiente. El ozono y el dióxido de cloro, aunque eficaces, son de costo elevado. El peróxido de hidrógeno aunque es un material con temperatura de ebullición relativamente alta, puede vaporizarse a la temperatura del vapor en la corriente gaseosa sirviendo al mismo tiempo como oxidante de la fase vapor. Preferentemente esta oxidación de la fase vapor se efectúa unicamente a efectos de oxidar el óxido nítrico (NO) en

dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ), realizándose la oxidación restante en el medio de tratamiento acuoso. Cuando es bajo el porcentaje de absorción de la corriente gaseosa, el equipo en contacto con el gas-líquido se hace mayor y se necesitan más etapas de contacto para conseguir una eficacia elevada de eliminación. Debido a los elevados volúmenes de gases de evacuación que deben ser tratados en las centrales térmicas y similares, la inversión de capital puede llegar a ser importante. Por esta razón, puede ser conveniente la adición de una oxidación inicial de la fase gaseosa al proceso.

Cuando el peróxido de hidrógeno es el oxidante, el peróxido se produce preferentemente al pie del proceso de tratamiento por uno de los procesos conocidos para su producción. La incorporación del proceso de alimentación de peróxido directamente al proceso de tratamiento consigue una considerable economía porque la mayoría de los procesos para la producción de peróxido necesitan pasos de purificación costosos, tales como la extracción y destilación, y movimiento de grandes cantidades de agua. Por ejemplo, cuando se obtiene peróxido de hidrógeno por oxidación con aire de 2-alquilantraquinona, el peróxido de hidrógeno se produce en una fase solvente orgánica conteniendo antraquinona, que a continuación se extrae con agua. La capa de agua que contiene el peróxido de hidrógeno se retira entonces y se concentra por destilación. Las grandes cantidades de agua que deben ser evacuadas y las considerables descomposición y pérdida de peróxido que ocurre durante esta recuperación es muy costosa. Estos pasos pueden eliminarse extrayendo directamente el peróxido de hidrógeno en el medio acuoso de recirculación utilizado en este proceso, evitando así la inversión que supone el equipo de re

cuperación y los pasos de concentración y recuperación costos.

Además, el hidrógeno gaseoso producido en la formación electrolítica del hidróxido potásico u otro hidróxi  
do de metal alcalino se puede utilizar como una ventaja en el  
5 paso de reducción de antraquinona de este proceso, descienda  
así sustancialmente el coste de producción de este oxidante.

Cuando el oxidante es cloro o hipoclorito, el cloro producido en la formación electrolítica del hidróxido de metal alcalino a partir de un cloruro de metal alcalino  
10 puede utilizarse directamente, cuando el oxidante es cloro, o indirectamente, cuando el oxidante es hipoclorito. Así, el cloro puede convertirse en hipoclorito por la reacción del hidróxido de metal alcalino con cloro en agua, y el hipoclori  
to acuoso resultante puede entonces alimentarse al proceso de  
15 tratamiento de la presente invención. La reacción del cloro, el hipoclorito o el dióxido de cloro con mezclas de gas incluidos los óxidos de nitrógeno de valencia inferior y el dióxido de carbono, da lugar a una rápida oxidación de óxido ní  
trico en dióxido de nitrógeno, que forma entonces nítrito y  
20 nitrato en el medio acuoso de tratamiento de carbonato/bicarbonato de metal alcalino. El cloro o dióxido de nitrógeno no reaccionado, que procede de la depuración primaria del gas, puede retirarse en un tratamiento secundario de depuración de la mezcla de gas depurando con una solución acuosa de carbona  
25 to/bicarbonato. Esto impide la emisión de cloro a la atmósfera con las mezclas de gas.

El uso de cloro, dióxido de cloro o hipoclorito como oxidante hace que sea mas difícil la separación y recupe  
ración del producto que cuando el oxidante es peróxido de  
30 hidrógeno. No obstante, los cloruros de metal alcalino y los

5        nitratos de metal alcalino en el medio acuoso producto pueden separarse entre sí en este proceso, por una combinación de pasos tales como la descarbonatación y cristalización del cloruro potásico, seguidos por aislamiento y lixiviación del restante producto de nitrato de metal alcalino/cloruro de metal alcalino. Parte del cloruro de metal alcalino así recuperado puede recircularse a la electrólisis para la formación de mas oxidante e hidróxido de metal alcalino, Como variante, la des carbonatación y la evaporación del medio acuoso producto pueden ir seguidas simplemente por lixiviación de los sólidos resultantes del paso de descarbonatación/evaporación.

10        Los procesos de la presente invención permitan igualmente la recuperación de dióxido de azufre de las mezclas de gas, independientemente de si se encuentran o no presentes óxidos de nitrógeno, e independientemente de si se necesita o es conveniente la evacuación de estos óxidos de nitrógeno. La eliminación del dióxido de azufre puede efectuarse en una serie de formas. En primer lugar, el  $SO_2$  puede retirarse de las mezclas gaseosas tratándolas con un medio acuoso, incluido el carbonato y bicarbonato de metal alcalino, y un oxidante. La proporción entre el metal alcalino y el dióxido de azufre (potasio : dióxido de azufre) debe ser como mínimo de 2 aproximadamente. Cuando se encuentran presentes óxidos de nitrógeno de valencia inferior, el proceso puede realizarse de forma que se oxide el dióxido de azufre en sulfato, formándose en el medio acuoso producto las sales correspondientes de metal alcalino junto con los nitritos y nitratos de metal alcalino. Ulteriormente, la separación y recuperación del producto puede efectuarse como se ha descrito anteriormente.

15        Como variante, las mezclas de gas pueden tratarse a contracor-

20

25

30

riente con una cantidad controlada de oxidante y un exceso de carbonato/bicarbonato de metal alcalino en el medio acuoso, de manera que el dióxido de azufre forme un sulfito de metal alcalino en la primera etapa del contacto gas-líquido. El oxidante oxida únicamente los óxidos de nitrógeno de valencia inferior que pasan a las últimas etapas, y por lo tanto no oxida el sulfito en sulfato. Una vez más, la proporción entre el metal alcalino y el dióxido de azufre debe ser como mínimo de alrededor de 2. Aquí, sin embargo, los contenidos de azufre pueden recuperarse como sulfito de metal alcalino como sulfito sódico, o bien oxidarse el sulfito preferentemente como oxígeno, para obtener sulfato de metal alcalino. Como antes, los óxidos de nitrógeno de valencia superior quedan atrapados en la solución como nitritos y nitratos de metal alcalino.

En vez de retirar el dióxido de azufre al mismo tiempo que los óxidos de nitrógeno de valencia inferior, sin embargo, los procesos de la presente invención eliminan preferentemente el dióxido de azufre de manera separada, y antes de que se eliminen los óxidos de nitrógeno de valencia inferior. Para hacer esto, la mezcla de gas, incluido el dióxido de carbono y el dióxido de azufre, con o sin óxidos de nitrógeno de valencia inferior, se trata con medio acuoso incluido el carbonato y bicarbonato de metal alcalino, en el que la relación entre metal alcalino y el dióxido de azufre es como mínimo de 2 aproximadamente. Se recupera un medio acuoso producto que incluye carbonato de metal alcalino, bicarbonato de metal alcalino y sulfito de metal alcalino, formado del dióxido de azufre. La eficacia en la eliminación del óxido de azufre en este proceso es muy elevada, llegando a un 98 ó 99 por ciento, y el proceso es eficaz tanto si se encuentran o no presen

tes óxidos de nitrógeno y tanto si se eliminan o no necesaria o convenientemente.

Por el contrario, los procesos universalmente adoptados Wellman-Lord y de cal-piedra caliza para la eliminación del dióxido de azufre de los gases de combustión sólo pueden eliminar el 90 % del dióxido de azufre presente en estas mezclas. Al igual que en los procesos de la presente invención para eliminar los óxidos de nitrógeno de valencia inferior de las mezclas gaseosas, este proceso para la eliminación del dióxido de azufre de las mezclas de gas es especialmente útil cuando la corriente gaseosa contiene bajas concentraciones de dióxido de azufre y cuando la corriente gaseosa es de gran volumen y debe fluir a elevada velocidad, como por ejemplo, cuando la mezcla gaseosa es el gas de combustión procedente de una central térmica u otra central o planta que consuma grandes cantidades de combustible.

Aunque este nuevo proceso para la eliminación del dióxido de azufre es superior al proceso Wellman-Lord, el proceso Wellman-Lord podría combinarse como alternativa con los procesos de la presente invención para evacuar óxidos de nitrógeno de valencia inferior de las mezclas de gas que incluyan tanto dióxido de azufre cuanto óxidos de nitrógeno de valencia inferior cuando existe la directa necesidad del dióxido de azufre como producto, preferentemente al sulfito o sulfato de metal alcalino. Además, el proceso de Wellman-Lord y otros que sirven para capturar el dióxido de azufre como bisulfito pueden combinarse con los procedimientos de recuperación de azufre de la presente invención. Así, cuando el medio acuoso producto procedente de la depuración del gas incluye este bisulfito, el carbonato de metal alcalino puede añadirse

al medio en una cantidad suficiente para convertir el bisulfito en sulfito. Acto seguido puede proceder la oxidación con aire del sulfito en sulfato, y la recuperación del sulfato por cristalización.

5 Al igual que en el proceso para evacuar y capturar los óxidos de nitrógeno de valencia inferior, de las mezclas de gas, el metal alcalino preferido es el potasio y la fuente preferida de dicho potasio es el hidróxido de potasio derivado electrolíticamente, u obtenido, por ejemplo, por la  
10 electrólisis del cloruro potásico. No obstante, también puede aceptarse el carbonato potásico como fuente de potasio.

El proceso de eliminación de dióxido de azufre de la presente invención no sólo alcanza eliminaciones muy elevadas de dióxido de azufre, sino que puede también recuperar grandes cantidades de dióxido de carbono a bajo coste. El empleo de un exceso de metal alcalino mas allá de lo necesario para reacción con el dióxido de azufre para producir sulfito de metal alcalino no sólo asegurar una elevada eficacia para la eliminación del dióxido de azufre, sino que, según la importancia del exceso y el grado de recirculación, puede también absorber grandes cantidades de dióxido de carbono de la mezcla gaseosa, que puede a continuación recuperarse en forma de dióxido de carbono muy puro previa descarbonatación del bicarbonato de metal alcalino. La concentración de sulfito de  
15 metal alcalino puede llevarse a un nivel elevado recirculando de forma similar a la empleada en la eliminación de los óxidos de nitrógeno. Los valores de azufre en el medio acuoso producto se recuperan preferentemente como sulfato de metal alcalino, aunque el sulfito de metal alcalino puede cristalizarse y recuperarse como tal y puede ser preferible cuando el  
20  
25  
30

metal alcalino es sodio. El sulfato se forma preferentemente por oxidación con un oxidante de bajo coste tal como el oxígeno, o un gas conteniendo oxígeno tal como el aire. Los sub-productos de esta oxidación son gaseosos y consisten en vapor de agua y aire. En este paso debe evaporarse gran cantidad de agua, ya que la oxidación es exotérmica y el calor de la reacción se puede utilizar directamente. La descarbonatación y la oxidación pueden también efectuarse simultáneamente si no es necesaria no conveniente la recuperación del dióxido de carbono. El sulfato de metal alcalino se recupera del medio acuoso por cristalización. La cristalización del sulfato potásico procedente del medio acuoso producto conteniendo carbonato potásico es particularmente eficaz. Sorprendentemente, la solubilidad de sulfato potásico en soluciones de carbonato potásico se reduce a niveles muy bajos, aún cuando la solución esté caliente. Esta es una de las características mas importantes del proceso. Por ejemplo, la solubilidad del sulfato potásico en agua a 70° C. es de 19,5 gramos/100 mililitros de agua, pero desciende a 0,11 gramos/100 mililitros de agua de solución acuosa conteniendo 67 gramos de carbonato potásico, una notable reducción en la solubilidad.

Los contenidos de metal alcalino retirados del medio acuoso producto con las sales de sulfato o sulfito pueden ser repuestos con hidróxido o carbonato de metal alcalino y alimentarse directamente al medio acuoso producto de recirculación. Cuando el medio acuoso producto incluye sulfitos, nitritos y nitratos en solución, éstos pueden separarse entre sí, por ejemplo convirtiendo primero los nitritos en nitratos, oxidando a continuación el sulfito en sulfato, y finalmente separando el sulfato y el nitrato por cristalización selecti-

va. La presencia de carbonatos de metal alcalino en el medio acuoso producto reduce la solubilidad tanto de los sulfatos cuanto de los nitratos y ayuda a la selectividad del proceso, permitiendo así que primero los sulfatos, a unos 70<sup>o</sup> C., y a continuación los nitratos, cristalicen cuando se enfría el medio acuoso producto. La solubilidad del nitrato potásico en medio acuoso que contenga carbonato potásico se reduce a una décima parte de la que se tiene en agua unicamente. Así, a 40<sup>o</sup> C., en 100 mililitros de solución acuosa conteniendo 67 gramos de carbonato potásico sólo, se disuelven 6 gramos de nitrato potásico, mientras que en 100 mililitros de agua sola a 40<sup>o</sup> C. se disuelven 64 gramos de nitrato potásico.

Si el nuevo proceso para la eliminación del dióxido de azufre de la presente invención se combina con uno de los nuevos procesos para la eliminación de los óxidos de nitrógeno de valencia inferior de las mezclas gaseosas, se obtienen ventajas aún mayores por la integración de estos dos procesos en un proceso general escalonado para evacuar y preferentemente recuperar ambos gases de las mezclas gaseosas, tales como las mezclas de gases de combustión. Así, cuando el oxidante para la oxidación de los óxidos de nitrógeno de valencia inferior en óxidos de nitrógeno de valencia superior es peróxido de hidrógeno, la formación electrolítica de hidróxido de metal alcalino produce también hidrógeno, que se puede utilizar para obtener peróxido de hidrógeno en lugar del proceso general, disminuyendo rápidamente el coste de la obtención de peróxido de hidrógeno. Cuando el oxidante es cloro o hipoclorito, el mismo proceso de electrólisis produce cloro gaseoso, que puede emplearse como el mismo oxidante o convertirse en hipoclorito. El cloruro de metal alcalino recuperado

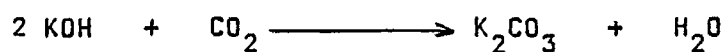
del medio acuoso producto puede recircularse de nuevo a la electrólisis, disminuyendo de ese modo el coste del proceso total.

5 Cuando la mezcla de gas tratada incluye no sólo suficiente dióxido de azufre como para exigir su eliminación, sino también algo de trióxido de dinitrógeno, dióxido de ní-  
trógeno, o ambos, los procesos de la presente invención para la evacuación del dióxido de azufre tienden también a atrapar  
10 estos óxidos como nitritos u nitratos de metal alcalino junto con el dióxido de azufre como sulfito. El medio acuoso produc-  
to resultante puede entonces someterse a los pasos de recupera-  
ción de producto anteriormente descritos, a fin de separar  
15 los contenidos de azufre de los nitratos y nitritos. Cuando la evacuación y recuperación de óxidos de nitrógeno de valen-  
cia inferior de la misma corriente gaseosa sigue a la recupera-  
ción de dióxido de azufre, el medio acuoso producto en el ciclo de evacuación del dióxido de azufre puede alimentarse  
al paso de recuperación de nitrato del proceso de evacuación  
20 del óxido de nitrógeno de valencia inferior después de que se hayan retirado los contenidos de azufre en el ciclo del medio  
acuoso producto para la evacuación del dióxido de azufre.

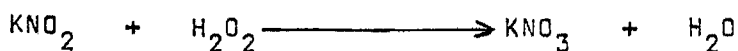
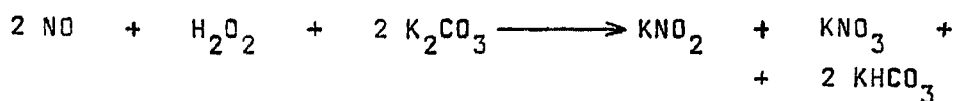
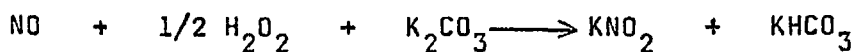
Los procesos de la presente invención proporcio-  
nan un avance significativo por el hecho de que hacen practi-  
cable y económica la eliminación de contaminantes gaseosos de  
25 mezclas gaseosas tales como los gases de la combustión. En la actualidad no se conoce un proceso viable para evacuar y recu-  
parar óxidos de nitrógeno de valencia inferior de tales mez-  
clas gaseosas, y ninguno de ellos permite la recuperación de  
un producto comercial que sirva para compensar el elevado cos-  
30 te de funcionamiento y capital de la planta y equipo neces-

rios para efectuar la evacuación. La presencia del dióxido de azufre en los gases de combustión no hace mas que complicar los problemas con los que se enfrenta en la actualidad la industria, y no existe ningún proceso para conseguir cerca del 100 % de evacuación y recuperación del dióxido de azufre de las mezclas gaseosas, tanto si están presentes cuanto si están ausentes óxidos de nitrógeno de valencia inferior. Los procesos de la presente invención responden a estas tres necesidades. Los óxidos de nitrógeno de valencia inferior, y particularmente el óxido nítrico, que se encuentran típicamente presentes en concentración bastante baja en las mezclas de gases de combustión, no pueden retirarse unicamente por depuración alcalina. La oxidación del óxido nítrico tampoco resuelve por sí sola el problema. La combinación del uso de un medio de depuración de carbonato/bicarbonato de metal alcalino, que forma un aceptor alcalino, con un oxidante, hace posible que pueda atraparse el dióxido de nitrógeno y otros óxidos de nitrógeno de valencia superior a medida que se forman. El medio acuoso producto resultante puede particularmente someterse a tratamiento para retirada y recuperación de productos comercialmente valiosos en cantidades comerciales. Los nitritos y nitratos de metal alcalino formados en el medio acuoso producto son mantenidos fuertemente por este sistema aceptor y pueden recircularse una y otra vez de nuevo a través del proceso de tratamiento hasta que la concentración de cada uno de ellos suba a un nivel en el que sea comercialmente viable su recuperación. Los carbonatos en el medio acuoso producto reducen considerablemente la solubilidad de los nitratos, y les permiten cristalizarse cuando desciende la temperatura del medio. Los nitritos del medio acuoso producto se convierten fa-

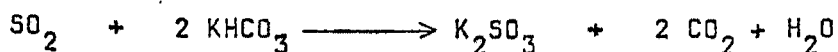
5 cilmente en nitratos descendiendo el pH del medio acuoso producto a menos de 9 aproximadamente, lo que da mayor rapidez a la oxidación del nitrito en nitrato. El paso de tratamiento del proceso de la presente invención se puede resumir por las reacciones siguientes, en las que el oxidante es peróxido de hidrógeno y el metal alcalino es potasio:



10 Retirada y conversión del NO.



15 Retirada y conversión del SO<sub>2</sub>



20 Los procesos de la presente invención se ilustran en las Figuras 1, 2, 3 y 4. La Figura 1 ilustra una realización en la que la mezcla gaseosa incluye dióxido de carbono y óxidos de nitrógeno de valencia inferior con o sin dióxido de azufre, y el tratamiento del gas se aplica para elimi-

nar simultaneamente las tres. El oxidante es peróxido de hidrógeno, el metal alcalino es potasio, y los óxidos de nitrógeno y azufre de valencia inferior, si están presentes, se eliminan juntos.

5                    La Figura 2 ilustra la realización en la que la mezcla gaseosa incluye dióxido de carbono, dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno de valencia inferior, el metal alcalino es potasio, el oxidante es peróxido de hidrógeno, el dióxido de azufre se convierte en sulfito por reacción con carbonato  
10                    y bicarbonato, y los óxidos de nitrógeno de valencia inferior se oxidan ulteriormente en óxidos de nitrógeno de valencia superior con peróxido de hidrógeno en una depuradora simple.

                    La Figura 3 ilustra la realización en la que la mezcla de gases incluye dióxido de azufre, dióxido de carbono,  
15                    y óxidos de nitrógeno de valencia inferior, el metal alcalino es potasio, el oxidante es peróxido de hidrógeno, y el dióxido de azufre se forma y se elimina en la primera fase como sulfito potásico en medio acuoso producto. Los óxidos de nitrógeno de valencia inferior en la mezcla gaseosa libre de di  
20                    óxido de azufre se retiran y recuperan en una segunda fase utilizando el oxidante de peróxido de hidrógeno y medio acuoso conteniendo carbonato y bicarbonato potásico.

                    La Figura 4 muestra una realización en la que la mezcla de gases incluye dióxido de carbono y óxidos de nitrógeno de valencia inferior, el metal alcalino es potasio,  
25                    el oxidante es cloro, dióxido de cloro o hipoclorito de metal alcalino, y el medio acuoso producto es tratado para separar el cloruro potásico del producto de nitrato potásico.

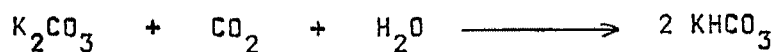
                    Haciendo referencia ahora a la Figura 1, una  
30                    mezcla de gas de combustión que incluye dióxido de carbono,

dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno de valencia inferior, entra en la depuradora 2, en donde el gas se pone en contacto íntimo, ya sea en corriente paralela o a contracorriente, con un medio acuoso que entra en la depuradora 2 a través del con-  
 5 ducto 4. Aunque los dibujos muestran unicamente una depuradora, puede haber varias, y cada una tener varias etapas. La mezcla de gases salen de la depuradora 2 a través del conducto 5, que contiene sólo pequeñas cantidades de óxido de nitrógeno de valencia inferior y practicamente nada de dióxido de  
 10 azufre.

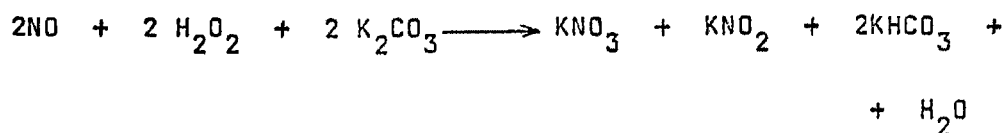
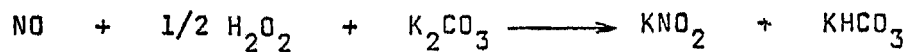
El medio acuoso que entra en la depuradora 2 a través del conducto 4 incluye nitrito y nitrato potásico, carbonato y bicarbonato, y un oxidante, peróxido de hidrógeno. El medio acuoso recirculado puede entrar también en la depuradora 2 a través de los conductos 7 y 4. Con el dióxido de azu-  
 15 fre en la mezcla de gas que entra en la depuradora 2, el medio acuoso recirculado incluye también algo de sulfato de metal alcalino.

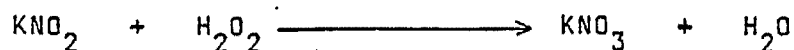
Dentro de la depuradora 2 ocurren las reacciones siguientes:

Reacciones del CO<sub>2</sub>

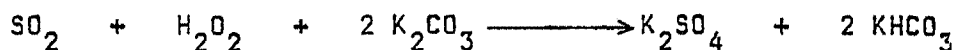


Conversión del NO





Conversión del SO<sub>2</sub>



5 Si la mezcla de gases incluye una gran cantidad de dióxido de carbono, el carbonato potásico formado en la depuradora 2 se transforma en su mayor parte en bicarbonato. Esto hace que descienda el pH de la depuradora 2 a la gama de 7 a 10 aproximadamente. Cuando el pH se encuentra dentro de esta gama, varía con la temperatura, la presión parcial del dióxido de carbono en la mezcla gaseosa, y la cantidad de carbonato y bicarbonato potásico presente. El peróxido de hidrógeno oxida los óxidos de nitrógeno de valencia inferior en óxidos de nitrógeno de valencia superior que acto seguido reaccionan con el bicarbonato y carbonato potásico en el medio acuoso, para formar nitrato y nitrito potásico. Cualquier dióxido de azufre presente se oxida en sulfato potásico. El sistema de depuración actúa mas económicamente cuando todo el oxidante se consume en el paso de depuración, que se realiza fácilmente con flujo a contracorriente de la solución depuradora respecto a la mezcla de gas.

10

15

20

El medio acuoso producto de la operación de tratamiento, incluido el nitrato potásico, el nitrito potásico, el sulfato potásico, el carbonato potásico y el bicarbonato potásico, sale de la depuradora 2 por el conducto 5 y pasa al separador 6. Desde ahí, se puede emplear una serie de variaciones de proceso para separar y recuperar los productos en dicho medio.

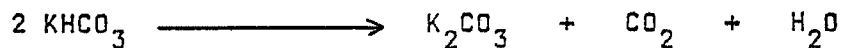
25

El sulfato potásico tiene una baja solubilidad en agua en comparación con los demás productos presentes en el medio acuoso producto, sobre todo con el carbonato potásico presente. Por el contrario, el carbonato potásico y el nitrito potásico son muy solubles aún cuando estén fríos, en comparación con los demás. Convirtiendo la mayoría del bicarbonato en carbonato, las sales potásicas del sulfato y nitrato pueden cristalizarse de la solución sin contaminación con bicarbonato. El carbonato y el nitrito permanecen en solución. La mayor parte del medio acuoso producto se recircula a través del conducto 7 para aumentar la concentración del nitrato potásico en el medio acuoso producto a un nivel lo suficientemente alto como para hacer viables y económica la recuperación del producto sin una excesiva evaporación.

Gracias a su baja solubilidad en agua y el elevado contenido de azufre de muchos combustibles fósiles, el sulfato potásico tiende a cristalizarse en la solución y se retira del separador 6 a través del conducto 9, junto con el medio acuoso producto del que deben recuperarse los productos de nitrato potásico y sulfato potásico. El medio acuoso de producto se retira a través del conducto 7 del separador 6 y puede ser recirculado a la depuradora 2 a través del conducto 4.

El medio acuoso producto pasa, a través del conducto 9, al descarbonatador-evaporador 10 donde una parte del bicarbonato se convierte en carbonato con evacuación y recuperación, si se desea, del dióxido de carbono. La conversión del bicarbonato en carbonato es conveniente porque el bicarbonato potásico tiende a cristalizarse con el nitrato potásico y lo contamina, pero el carbonato potásico no lo hace. El pH

del medio acuoso producto que incluye el nitrato potásico, ni  
trito potásico, el bicarbonato potásico y el carbonato potási  
co, junto con sulfato potásico residual, pueden además ajus-  
tarse añadiendo hidróxido de potasio a través del conducto 11  
5 para impedir la cristalización del bicarbonato potásico. El  
agua destilada y el dióxido de carbono salen del evaporador-  
-descarbonatador 10 a través del conducto 12. La descarbonata  
ción y la formación de dióxido de carbono se realizan por des  
composición térmica del bicarbonato por evaporación o extrec-  
10 ción en vapor del siguiente modo:



El dióxido de carbono retirado a través del conducto 12 puede  
ser recuperado como producto o bien usado para convertir el  
carbonato potásico en bicarbonato y facilitar la oxidación  
15 del nitrito potásico en nitrato.

La solución concentrada procedente del evapora  
dor-descarbonatador 10 pasa al cristalizador-separador 13 a  
través del conductor 14 para la recuperación del sulfato potá  
sico cristalino a través del conducto 15. El medio acuoso pro  
20 ducto que sale del cristalizador-separador de sulfato potási  
co 13 en el conducto 16 se enfría entonces profundamente en  
el cristalizador-separador 17 para recuperar el nitrato potá-  
sico que se evacua a través del conducto 18. El nitrito potá-  
sico, que es muy soluble en agua, permanece en solución en el  
25 medio acuoso que contiene carbonato potásico, y se recircula  
en los conductos 19, 8 y 4, oxidándose en última instancia en  
nitrato potásico y recuperándose como tal. Las impurezas acu-  
muladas en el medio acuoso producto pueden ser purgadas a tra

vés del conducto 28. Este material purgado se puede utilizar como fertilizante o suplemento de fertilizantes.

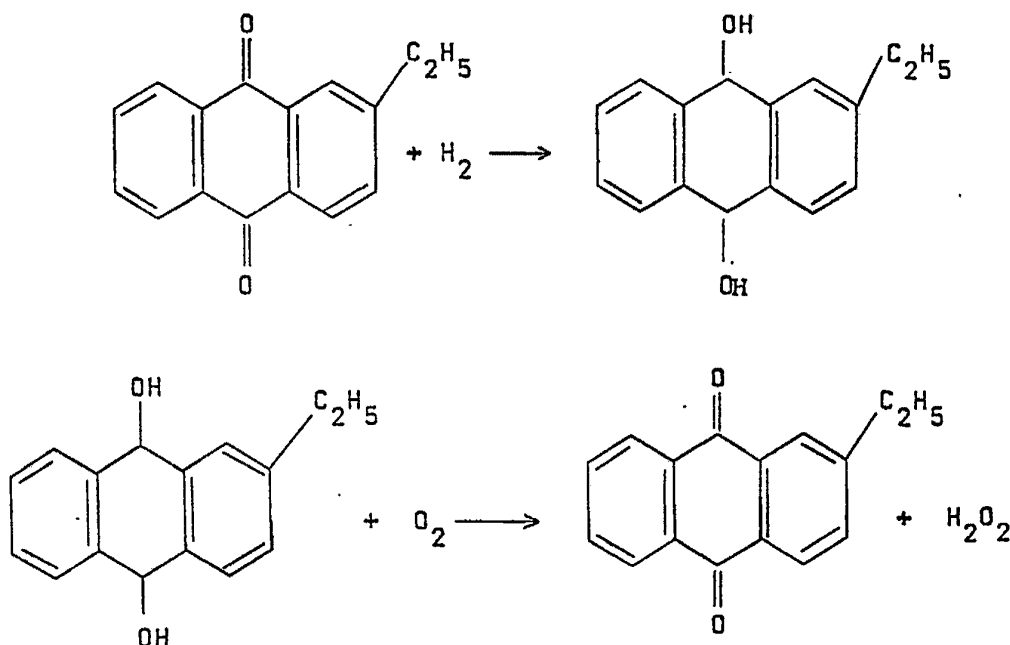
5 El sistema de carbonato potásico/bicarbonato potásico realiza numerosas e importantes funciones en la práctica de la presente invención. Por ejemplo, en el paso de tratamiento, este sistema asegura la eliminación sustancial del dióxido de azufre y de los óxidos de nitrógeno de valencia inferior de las mezclas de gases. En la recuperación de producto, el sistema disminuye la solubilidad en agua del sulfato potásico y del nitrato potásico, haciendo mas selectiva y de mayor rendimiento la recuperación de cada uno de estos productos, y reduciendo así las necesidades de energía para evaporación y refrigeración.

10 Los datos que damos a continuación muestran el impacto inesperadamente fuerte del carbonato potásico en la reducción de las solubilidades del sulfato potásico y del nitrato potásico en medio acuoso. El sulfato potásico tiene una solubilidad a 70° C. de 19,5 gramos en 100 mililitros de agua, pero sólo de 0,11 gramos en 100 mililitros de solución acuosa conteniendo 68 gramos de carbonato potásico. El nitrato potásico tiene una solubilidad a 20° C. de 33 gramos en 100 mililitros de agua, pero sólo de 2,8 gramos en 100 mililitros de agua conteniendo 68 gramos de carbonato potásico a 20° C. Así, el sulfato potásico puede cristalizarse con una evacuación practicamente completa del carbonato potásico acuoso a temperaturas superiores a 70° C. aproximadamente, después de lo cual, el nitrato potásico se puede cristalizar con un aumento de la recuperación a temperaturas inferiores, por ejemplo de unos 10° C. a 50° C. aproximadamente. La separación y recuperación de los productos de sulfato y nitrato practicamente pu

ros es un resultado importante e inesperado de este proceso, y hace posible la recuperación por primera vez de estos productos en cantidades comerciales de mezclas gaseosas que contienen bajas concentraciones de dióxido de azufre y de óxidos de nitrógeno de valencia inferior.

El medio acuoso producto del conducto 19, que contiene principalmente carbonato potásico y cantidades menores de nitrito y nitrato potásico, se recarga con oxidante de peróxido de hidrógeno. Este producto se puede alimentar a través del conducto 21 de una fuente exterior, o puede producirse por autooxidación de ciertos compuestos orgánicos en una planta de peróxido de hidrógeno in situ 22.

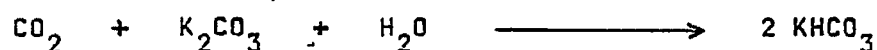
En esta planta 22, el peróxido de hidrógeno se puede producir por oxidación y reducción cíclica de una alquilantraquinona tal como la 2-etilantraquinona en un disolvente orgánico, del siguiente modo:



El peróxido de hidrógeno se puede extraer de la fase orgánica que contiene antraquinona directamente al medio acuoso producto de recirculación que entra en la planta 22 a través del conducto 23 y sale a través del conducto 24, o en una corriente separada de agua que se añade entonces al medio acuoso producto de recirculación. El hidrógeno que entra en la planta 22 a través del conducto 25 puede ser proporcionado por la cuba electrolítica 27 a través del conducto 28. Esto hace que disminuya significativamente el coste de producción del peróxido de hidrógeno porque el hidrógeno es caro.

El potasio de compensación se produce convenientemente como hidróxido de potasio en la cuba electrolítica 27. Una solución saturada de cloruro potásico entra en la cuba 27 a través del conducto 29, y se convierte electrolíticamente en cloro en el ánodo 30 y en hidróxido potásico e hidrógeno en el cátodo 31. El cloro sale de la cuba a través del conducto 32 y el hidrógeno a través del conducto 28. Para obtener un producto de hidróxido potásico libre de cloruro potásico que sale de la cuba 27 a través del conducto 11, se utiliza una membrana de intercambio de cationes 33. Una parte de la solución de hidróxido de potasio se alimenta a través del conducto 34 al conducto 8; otra parte, al cristalizador 13 por el conducto 11 para ajustar el pH del mismo a un valor en la gama de 10 a 12 aproximadamente.

Para convertir rápidamente en nitrato el nitrito que permanece en el medio acuoso producto, el dióxido de carbono producido en el paso de descarbonatación puede alimentarse a través del conducto 12 al conducto 8. Allí, el dióxido de carbono convierte el carbonato en bicarbonato, del siguiente modo:



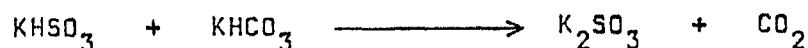
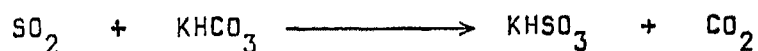
Si se desea, se puede apresurar la oxidación y carbonatación poniendo a presión el dióxido de carbono en el medio acuoso producto de recirculación en el conducto 8. Se pueden utilizar  
5 varios ácidos minerales para convertir el carbonato en bi carbonato y apresurar la oxidación del nitrito, pero estos son mas costosos que el dióxido de carbono obtenido en este proceso.

La conversión del nitrito en nitrato, y la re-  
10 circulación del medio acuoso producto fortificado con oxidante a la depuradora 2 a través del conducto 4, hace que el proceso totalmente cíclico.

La Figura 2 muestra la evacuación del dióxido de azufre y los óxidos de nitrógeno de valencia inferior de una mezcla gaseosa que contiene estos productos y dióxido de carbono, en la que el peróxido de hidrógeno oxida únicamente  
15 los óxidos de nitrógeno de valencia inferior. El dióxido de azufre se retira del contacto gas-líquido en el medio acuoso de producto como sulfito de metal alcalino. Estos resultados se obtienen proporcionando una relación ponderal entre metal  
20 alcalino y dióxido de azufre de un mínimo de 2 aproximadamente, y limitando la cantidad de oxidante a aproximadamente la cantidad necesaria para la oxidación de los óxidos de nitrógeno de valencia inferior en óxidos de nitrógeno de valencia su  
25 perior. El medio acuoso producto incluye así (cuando el metal alcalino es potasio) nitrato potásico, nitrito potásico, sulfito potásico, carbonato potásico y bicarbonato potásico. El contacto gas-líquido a contracorriente o en contracorriente en etapas produce estos resultados, Se puede utilizar contac-

tores en paquete, del tipo de pulverización u otros tipos eficientes. Esta realización del proceso reduce convenientemente la cantidad de peróxido oxidante necesaria, porque el sulfito en el medio acuoso producto puede oxidarse en sulfato con  
 5 aire u otro gas que contenga oxígeno separadamente en vez de con el oxidante, que es siempre mas caro.

En la Figura 2, la mezcla de gases 101 incluye, al menos un óxido de nitrógeno de valencia inferior, dióxido de carbono y dióxido de azufre, entra cerca del fondo de la  
 10 torre 102. El medio acuoso alcalino conteniendo carbonato y bicarbonato de metal alcalino (en este caso potasio) junto con peróxido de hidrógeno entra cerca de la parte superior de la torre 102 a través del conducto 104 y pasa hacia abajo y en contracorriente respecto a la mezcla de gases entra en el  
 15 conducto 101. Cerca del fondo de la torre 102, el carbonato y el bicarbonato potásico en el medio acuoso alcalino reaccionan con el dióxido de azufre para formar bisulfito potásico y sulfito potásico en el medio acuoso del siguiente modo:

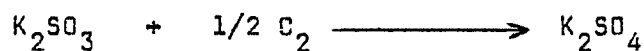


El óxido nítrico de valencia inferior no queda afectado y pasa hacia arriba. Cerca de la parte superior de la torre, reacciona con el peróxido de hidrógeno para formar  
 25 óxidos de nitrógeno de valencia superior que pasan a solución como nitrato potásico y nitrito potásico.

El medio acuoso producto que sale de la torre 102 por el conducto 105 incluye por lo tanto nitrato potásico

y nitrito potásico, sulfito potásico y sulfato potásico y carbonato potásico y bicarbonato potásico. Este medio acuoso producto sale por el conducto 105 al descarbonatador 106. Allí, la elevada temperatura y el vapor de extracción descompone al menos una parte del bicarbonato, formando carbonato y dióxido de carbono que se evacua y recupera, si se desea por el conducto 107. Como variante, tal como se indica, el dióxido de carbono puede alimentarse al convertidor de nitrito en nitrato 132 en el conducto 118 a través del conducto 107 y mezclarse allí con el medio acuoso producto de recirculación que contiene nitrito potásico y peróxido de hidrógeno que entra en el convertidor 132 del conducto 118. El dióxido de carbono convierte el carbonato en el medio acuoso producto en bicarbonato, descendiende el pH por debajo de 9, y de este modo acelera la conversión de nitritos en nitratos con peróxido de hidrógeno en el medio acuoso producto. Cuando deben recuperarse nitritos, se omite este paso.

El medio acuoso producto descarbonatado pasa entonces por el conducto 108 al oxidador 110, al que se añade aire u otro gas conteniendo oxígeno, por el conducto 111. El oxígeno oxida por lo menos una parte del sulfito potásico en sulfato potásico en condiciones neutras o alcalinas, del siguiente modo:



Cualquier bicarbonato restante se descompone en carbonato y dióxido de carbono, y una parte importante de agua se evapora durante esta oxidación. El agua, aire y dióxido de carbono pasan por la parte superior del oxidador 110 a través del con-

ducto 109.

El medio acuoso producto sale del oxidador 110 por el conducto 112 hasta el separador/cristalizador 113, en donde el sulfato potásico se cristaliza y se recupera a través del conducto 114. El nitrito y nitrato potásico permanecen en solución. El hidróxido potásico puede añadirse al oxidador 110 por el conducto 140.

La recuperación del nitrato potásico, la compensación del medio acuoso producto con peróxido de hidrógeno, la conversión del nitrito en nitrato, y la proporción de potasio de compensación se efectúan como en la Figura 1. Aquí, el medio acuoso producto procedente del cristalizador-separador de sulfato potásico 113 pasa al cristalizador de nitrato potásico 116 a través del conducto 115, que actúa en la gama de 10 a 40° C. El nitrato potásico se retira a través del conducto 117 y el medio acuoso producto conteniendo principalmente carbonato potásico y cantidades menores de nitrato potásico y nitrito potásico pasa a través de los conductos 118 y 104 a la depuradora 102, haciendo que el proceso sea cíclico. El oxidante de peróxido de hidrógeno para el proceso se produce en la planta 119, y se alimenta al conducto 118 a través del conducto 133. Como variante, el peróxido de hidrógeno puede proceder de otra fuente hasta el conducto 118 a través del conducto 130.

El aire y el hidrógeno se alimentan a la planta 119 por medio de los conductos 120 y 121, respectivamente. El hidrógeno se puede obtener de una fuente exterior o de la cubeta electrolítica 122. Allí el hidróxido de potasio se obtiene a partir del cloruro potásico que entra en la cubeta 122 por el conducto 123. En el ánodo 124 se forma cloro gaseoso,

retirándose por la parte superior a través del conducto 125. Los iones de potasio pasan a través de la membrana permeable-selectiva catiónica 126 al cátodo 127, en donde se forma hidrógeno gaseoso, saliendo por la parte superior a través del conducto 128. Cuando se obtiene el peróxido de hidrógeno in situ, el peróxido de hidrógeno pasa a través de los conductos 129 y 121 a la planta de peróxido de hidrógeno 119. El hidróxido de potasio se forma en el cátodo 127 y pasa de la cubeta 122 por el conducto 130, al oxidador de sulfito 118 y el conducto de recirculación 104.

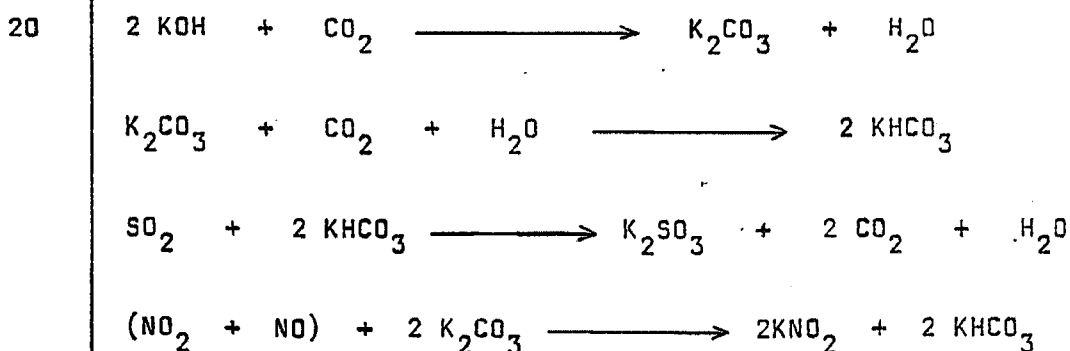
La Figura 3 ilustra una realización del proceso de la invención en la que una mezcla de gases, incluyendo dióxido de azufre, dióxido de carbono y óxidos de nitrógeno de valencia inferior, son tratados en dos etapas separadas, la primera para la evacuación del dióxido de azufre, y la segunda para la evacuación y recuperación de óxidos de nitrógeno de valencia inferior. El dióxido de azufre se retira empleando medio acuoso que comprende carbonato y bicarbonato de metal alcalino, siendo la proporción entre metal alcalino y dióxido de azufre al menos de 2 aproximadamente. Los óxidos de nitrógeno de valencia inferior se retiran de la mezcla gaseosa tratando las mezclas con medio acuoso formado por carbonato y bicarbonato de metal alcalino y peróxido de hidrógeno.

La retirada del dióxido de azufre de las mezclas gaseosas y particularmente las mezclas de gases de la combustión, de acuerdo con el presente proceso, es notablemente diferente de la de cualquier proceso anteriormente propuesto. En particular, este proceso utiliza mas metal alcalino del necesario para reaccionar con dióxido de azufre de forma que en el medio acuoso producto, se encuentren presentes can-

tidades sustanciales de carbonato y bicarbonato. El dióxido de azufre se absorbe de la mezcla gaseosa y forma sulfito en vez de bisulfito como ocurre en el proceso Wellman-Lord. En dicho proceso, la solución de la depuradora suele ser ligeramente ácida a fin de recuperar los contenidos de azufre como dióxido de azufre. Con esa finalidad, Wellman-Lord descompone termicamente el bisulfito sódico para formar dióxido de azufre y sulfito sódico, que se recircula en contacto con el gas. Este proceso exige una proporción total entre el metal alcalino y el dióxido de azufre de menos de 2, y preferentemente, entre 1 y 2, mientras que el nuevo proceso de la presente invención emplea una proporción entre el metal alcalino y el dióxido de azufre de al menos 2 y preferentemente al menos 3. Como resultado, el proceso de la presente invención obtiene una eficacia en la evacuación de aproximadamente un 99 %, mientras que el proceso Wellman-Lord sólo puede alcanzar un máximo práctico de alrededor del 90 %. Es importante observar que el proceso de la presente invención no destruye los óxidos de nitrógeno presentes en la mezcla gaseosa con el dióxido de azufre. Por el contrario, en los procesos de Wellman-Lord y cal-piedra caliza, los óxidos de nitrógeno de valencia inferior en la mezcla gaseosa son reducidos por la solución de sulfito-bisulfito en nitrógeno y óxido nitroso ( $N_2O$ ) y se pierden como fuente potencial de nitrógeno fijo. En el proceso de la presente invención, los óxidos de nitrógeno de valencia inferior no son destruidos, sino que pasan libremente a los pasos ulteriores para su evacuación y recuperación.

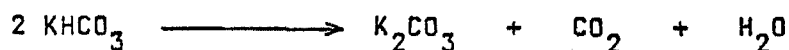
Haciendo ahora referencia a la figura 3, una mezcla gaseosa incluyendo dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno de valencia inferior y dióxido de carbono, tal como la

5 de un gas típico de combustión, entra en la depuradora 202  
 por el conducto 201, y se pone íntimamente en contacto, en  
 contracorriente o en corriente paralela, con un medio acuoso  
 que entra a través del conducto 208, y que incluye principal-  
 mente carbonato y bicarbonato de metal alcalino, como por  
 ejemplo carbonato y bicarbonato potásicos, junto con una can-  
 10 tidad menor de sulfito potásico que se transporta desde la co-  
 rriente de recirculación 207. El dióxido de azufre se retira  
 de la mezcla gaseosa y se transfiere al medio acuoso de pro-  
 ducto como sulfito potásico. El hidróxido potásico de compen-  
 sación que entra por los conductos 237 y 208 se convierte pri-  
 mero en carbonato potásico en la corriente y a continuación  
 en bicarbonato potásico por reacción con el dióxido de carbo-  
 15 no en la mezcla gaseosa. A continuación, el bicarbonato potá-  
 sico reacciona con el dióxido de azufre, mas ácido, para for-  
 mar sulfito potásico. El exceso de carbonato y bicarbonato po-  
 tásicos efectúa la conversión de bisulfito potásico en sulfi-  
 to. Las reacciones que ocurren en la depuradora 202 son las  
 siguientes:



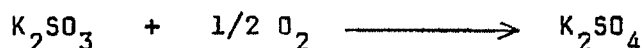
30 Una parte importante del medio acuoso producto  
 que sale de la depuradora 202 se recircula normalmente para

proporcionar un buen contacto entre las fases gaseosa y acuosa. Esa porción retirada para la recuperación del producto se suele descomponer por ebullición o por extracción por vapor a contracorriente en el descarbonatador 211, en el que el bicarbonato potásico se convierte en dióxido de carbono y carbonato potásico. En la zona 211 ocurre, a las temperaturas de ebullición, la reacción siguiente:



El dióxido de carbono y el vapor así formado salen de la zona 211 a través del conducto 213, desde donde el agua puede condensarse y el dióxido de carbono secarse y recuperarse como producto, o bien transferirse al convertidor 255 a través del conducto 212. El medio acuoso producto descarbonatado que comprende carbonato potásico, sulfito potásico y sulfato potásico en la corriente 214 pasa al oxidador/evaporador de sulfito 215, en donde el sulfito potásico se oxida en sulfato potásico. Aunque la oxidación pueda realizarse con peróxido de hidrógeno, el oxígeno atmosférico cuesta menos y se utiliza preferentemente. El gas conteniendo oxígeno se alimenta al oxidador 215 a través del conducto 217.

La oxidación del sulfito en sulfato por oxígeno atmosférico se verifica rápidamente en condiciones neutras o alcalinas, y puede acelerarse por funcionamiento a presiones y temperaturas elevadas. Cualquier base adicional necesaria para elevar el pH puede alimentarse a la zona 215 como hidróxido potásico a través del conducto 271, pero generalmente esto no es necesario. La reacción que ocurre en el oxidador 215 es la siguiente:



5 El sulfato potásico tiene una solubilidad en agua notablemente inferior a la del sulfito potásico, y tiene una baja solubilidad en soluciones de carbonato potásico. En consecuencia, el sulfato potásico puede retirarse fácilmente del medio acuoso de producto por cristalización. Normalmente, la descarga 218 del oxidador de sulfito 215 es un lodo debido a la importante retirada de agua y la baja solubilidad del sulfato potásico en el medio acuoso producto. El lodo de la 10 línea 218 puede entonces refrigerarse y retirarse el sulfato potásico en el cristalizador-separador 220. El sulfato potásico recuperado normalmente se centrifuga y se retira por el conducto 221 para secado y embalado, y el medio acuoso producto se retira por el conducto 222.

15 El medio acuoso producto del conducto 222, que es preferentemente carbonato potásico, puede contener también una pequeña cantidad de sulfato potásico, sulfito potásico no oxidado y nitrito potásico. Dicho medio acuoso producto se recircula a la zona 202 para depuración a través de los conductos 222, 207 y 208. Parte del mismo puede alimentarse, sin em 20 bargo, por los conductos 223 y 224, respectivamente, al oxidador 215, al conducto 258, o a ambos a la vez. El hidróxido de potasio adicional se añade al medio acuoso producto de recirculación por el conducto 237, para compensar el potasio retirado en el producto de sulfato potásico. 25

La corriente de gas que pasa del depurador 202 por el conducto 203, prácticamente libre de dióxido de azufre, pasa al depurador 204 en donde se retiran los óxidos de nitrógeno de valencia inferior y parte del dióxido de carbono.

Por el conducto 205 sale un gas limpio. Al contrario de la realización expuesta en la Figura 1, sin embargo, la evacuación previa del dióxido de azufre reduce sustancialmente la cantidad de oxidante necesario, e impide la formación de mas  
5 de una pequeña cantidad de sulfato potásico durante la retirada y recuperación de los óxidos de nitrógeno de valencia inferior. La cristalización y recuperación del nitrato potásico es mas simple que en la Figura 1 porque el medio acuoso producto incluye unicamente nitrato, nitrito, carbonato y bicarbonato, pero muy poco sulfato. La aportación de potasio necesaria para producir el producto de nitrato potásico puede  
10 hacerse por medio del carbonato potásico a través del conducto 224, o por hidróxido de potasio obtenido electrolíticamente en la cuba 231, o por ambos procesos a la vez.

15 El medio acuoso producto formado por peróxido de hidrógeno no consumido, nitrato potásico y nitrito potásico, carbonato potásico y bicarbonato potásico, sale de la zona 204 por el conducto 251 y se hace recircular a la depuradora 204 por los conductos 252 y 253, hasta que la concentración  
20 de nitrito, nitrato o ambos alcanza un mínimo predeterminado. A continuación, al menos algo del medio acuoso producto del conducto 251 entra en el ciclo de recuperación del producto por el conducto 254. Preferentemente, el medio acuoso producto que debe someterse a recuperación del producto pasa a través del conducto 254 al convertidor de nitrito 255. El dióxido  
25 de carbono procedente del descarbonatador 211 pasa por el conducto 212 al convertidor 255 para convertir el carbonato en bicarbonato, descendiendo así el pH a menos de 9 aproximadamente, y facilitando la oxidación del nitrito en nitrato  
30 por el peróxido de hidrógeno oxidante no consumido. El medio

acuoso producto, ahora rico en nitrato potásico y bicarbonato potásico, pasa del convertidor de nitrato 255 por el conducto 256, al descarbonatador/evaporador 257. Allí, una parte importante del bicarbonato se convierte en carbonato y dióxido de carbono por descomposición térmica. El dióxido de carbono y agua pasan por la parte superior, a través del conducto 209, y el dióxido de carbono puede ser recuperado y utilizado en otro lugar, o bien alimentado al conducto 245 para convertir el carbonato potásico en bicarbonato en dicho conducto, y facilitar la oxidación del nitrito potásico que hay allí en nitrato. La puesta a presión del dióxido de carbono ayuda a la conversión del carbonato en bicarbonato y facilita la formación del ácido carbónico en el medio acuoso producto. La oxidación del nitrito en nitrato se verifica con mayor rapidez cuando hay presente ácido carbónico y no existe carbonato.

El medio acuoso producto que abandona la torre de descarbonatación 257 por el conducto 258, contiene fundamentalmente nitrato y nitrito potásico y carbonato potásico, y se enfría en el cristalizador 260 a unos 10° C. A continuación, el nitrato potásico se cristaliza y se retira por el conducto 261 después de centrifugación. El carbonato potásico y el nitrito potásico permanecen en el medio acuoso producto que se recircula por los conductos 252 y 253 a la zona 204 después de adición al mismo de oxidante de peróxido de hidrógeno por los conductos 245 y 253. Algunos de los medios acuosos de recirculación pueden alimentarse al conducto 258 desde el conducto 245 a través del conducto 259.

El peróxido de hidrógeno puede producirse in situ, como se ha descrito anteriormente, desde el conducto 243, o bien, introducirse desde una fuente exterior por el conduc-

to 244. Cuando el peróxido se fabrica in situ, el hidrógeno se alimenta a la planta 241 por el conducto 235 y el aire por el conducto 242. El hidrógeno se proporciona preferentemente, en su totalidad o en parte, a partir de la cuba electrolítica 231.

El potasio de complemento se produce también convenientemente en la cuba electrolítica 231. A la cuba 231, se alimenta una solución concentrada de cloruro potásico por el conducto 238 que llega al compartimiento del ánodo, en donde se convierte electrolíticamente en cloro en el ánodo 232 y en hidróxido de potasio e hidrógeno en el cátodo 234. El cloro sale de la cuba por el conducto 236 y el hidrógeno por el conducto 235. La membrana catiónica 232 se utiliza para producir un hidróxido de potasio libre de cloruro que sale de la cuba 231 por el conducto 237.

La Figura 4 ilustra una realización de los procesos de la presente invención, en la que una mezcla gaseosa, incluyendo dióxido de carbono y óxidos de nitrógeno de valencia inferior se tratan para eliminación y recuperación de los óxidos de nitrógeno de valencia inferior utilizando cloro gaseoso o hipoclorito de metal alcalino con un sistema aceptor de carbonato/bicarbonato de metal alcalino. El metal alcalino es potasio. El dióxido de azufre, si se encuentra presente en la mezcla gaseosa, puede retirarse por oxidación con el mismo oxidante, o, preferentemente, antes del tratamiento con el oxidante como en la Figura 3.

Si no está presente el dióxido de azufre, o si se encuentra presente, se retira en un paso previo, como en la Figura 3. El medio acuoso producto procedente del tratamiento con oxidante incluye nitrato de potasio, nitrito de po

tasio, cloruro potásico y carbonato y bicarbonato potásicos. El carbonato potásico disminuye la solubilidad del cloruro potásico en medio acuoso de un 30 % en agua a 50° C. aproximadamente a alrededor del 3 % a la misma temperatura en una solución que contenga 50 % de carbonato potásico. El cloruro potásico puede por lo tanto cristalizarse y retirarse del nitrato y nitrito potásicos, mas solubles, que permanecen en el medio acuoso producto.

Cuando se utilizan como oxidante cloro o hipoclorito, puede ocurrir un transporte de cloro al pH reducido que se presenta en la depuradora, prefiriéndose un sistema de purador de dos etapas. Los hipocloritos son fuertes agentes oxidantes en una gama del pH de 6,5 a 8 aproximadamente, cuando se encuentra presente una cantidad sustancial de ácido hipocloroso.

La oxidación y evacuación de los óxidos de nitrógeno de valencia inferior ocurre principalmente en la etapa inicial de depuración. El cloro y los óxidos de nitrógeno no reaccionados transportados a la segunda etapa de depuración se eliminan debido a la mayor alcalinidad y pH que hay en esta fase en relación con la primera etapa. El mismo resultado puede obtenerse en una columna de depuración a contracorriente, pero con menos flexibilidad y facilidad. La reacción del cloro y de los hipocloritos con óxido nítrico es bastante rápida.

Haciendo referencia ahora a la Figura 4, la mezcla de gases que comprende al menos un óxido de nitrógeno de valencia inferior y dióxido de carbono, entra en la depuradora 302 por el conducto 301. La mezcla gaseosa se pone en íntimo contacto con el medio acuoso que incluye carbonato potási-

co y bicarbonato, nitrato y nitrito potásico y el oxidante. Cuando el oxidante es hipoclorito potásico, el oxidante se encuentra en solución y ya acompañado por cloruro potásico. Esta solución entra en la depuradora 302 por el conducto 362.

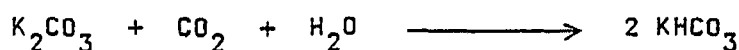
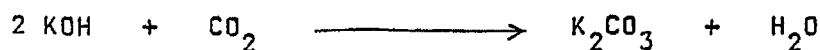
5 Cuando el oxidante es el cloro, se puede añadir a la mezcla gaseosa antes de que la mezcla entre en la depuradora 302 o bien alimentarse directamente a la depuradora 302 a través de una entrada separada para reacción con carbonato y bicarbonato potásico, para formar hipoclorito. La corriente de gas depurado pasa de la depuradora 302, por el conducto 303, a la

10 segunda etapa 306 y se trata con carbonato potásico acuoso que entra a través del conducto 347, para eliminar las últimas trazas de cloro. El gas depurado sale de la depuradora 306 por el conducto 307 y pasa a la atmósfera. La solución acuosa conteniendo carbonato potásico sale de la depuradora

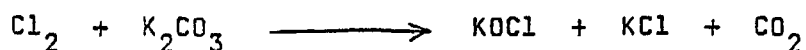
15 306 por el conducto 304, y se recircula parcialmente al conducto 347 a través del conducto 305. El resto de la solución pasa por el conducto 304 a la depuradora 302.

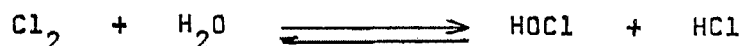
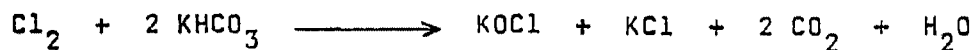
20 En las depuradoras 302 y 306 se verifican las reacciones siguientes:

Zona 306

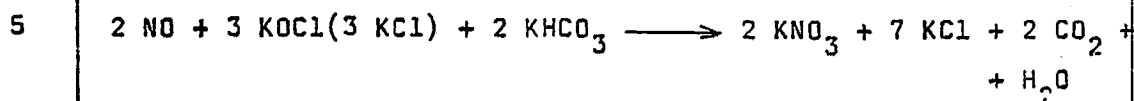


Zona 302





#### Conversión del NO



#### Conversión del SO<sub>2</sub>



10 El oxidante, ya sea hipoclorito potásico, ácido hipocloroso, cloro, dióxido de cloro o una mezcla de dos o mas de ellos, oxida los óxidos de nitrógeno de valencia inferior en óxidos de nitrógeno de valencia superior, que reaccionan con el carbonato y bicarbonato potásico para formar nitrato y nitrito potásico no volátil.

15 El hidróxido de potasio de compensación y el oxidante del sistema se producen convenientemente en la cuba electrolítica 351. Una solución saturada de cloruro potásico entra en la cuba 351 por el conducto 319 procedente del disolvidor 318. El cloruro potásico que alimenta al disolvidor 318 a través del conducto 359, y se disuelve en el mismo con agua que entra por el conducto 350 y con cloruro potásico recirculado que entra por el conducto 317. El cloruro potásico se convierte electrolíticamente en cloro en el ánodo 354 y en hidróxido de potasio e hidrógeno en el cátodo 353. El cloro

20

sale de la cuba por el conducto 357 y el hidrógeno por el conducto 355. Para obtener hidróxido de potasio libre de cloro que sale de la cuba 351 por el conducto 360, se utiliza una membrana de intercambio catiónico 352.

5                    Cuando el oxidante es hipoclorito potásico acuoso, el hidróxido potásico y el cloro gaseoso se introducen en un reactor de hipoclorito potásico 361 por los conductos 360 y 357, respectivamente, en la relación producida en la electrólisis, es decir, 2 : 1. El oxidante hipoclorito potásico  
10                    pasa a la depuradora 302 por el conducto 362.

                    Cuando el oxidante es cloro, el cloro pasa a través de los conductos 357 y 358 al conducto 301, donde se mezcla con la mezcla de gas de entrada antes de que la mezcla entre en la depuradora 302. En esta realización, el hidróxido  
15                    de potasio se alimenta a la depuradora 306 a través del conducto 347.

                    El medio acuoso producto, incluido el nitrato potásico, nitrito potásico, carbonato y bicarbonato potásico y el cloruro potásico, sale de la depuradora 302 por el conducto 310. Para separar y recuperar los productos se pueden  
20                    utilizar diversas variaciones de proceso, una de las cuales se expone a continuación.

                    El medio acuoso producto procedente de la depuradora 302 pasa por el conducto 310 al descarbonatador-evaporador-separador 312, en donde se cristaliza una porción importante del cloruro potásico. El lodo caliente pasa a la centrífuga 315 por el conducto 313. Junto con la evaporación, el bicarbonato en el medio acuoso producto puede convertirse al menos parcialmente en carbonato y dióxido de carbono en el  
25                    descarbonatador-evaporador-separador 312, y el dióxido de car  
30

bono relativamente puro puede ser retirado por la parte superior, a través del conducto 311, y recuperado para su utilización en otros procesos.

5 El carbonato potásico adicional se recircula al evaporador 312 a través del conducto 348 para proporcionar en el mismo una elevada concentración de carbonato potásico. Esta elevada concentración reduce la solubilidad del cloruro potásico y una parte importante puede cristalizarse a partir del medio acuoso mientras conserva en solución el nitrito y el nitrato potásicos.

10 Los sólidos de cloruro potásico centrifugados de la solución en la centrífuga 315 se descargan por el conducto 317 y se recirculan a la electrólisis a través del disolvente 318. El medio acuoso, que incluye fundamentalmente nitrato potásico y carbonato potásico, sale a través del conducto 316 y pasa al cristalizador 320, donde se enfría la solución, generalmente a una temperatura de alrededor de 309 C., para cristalizar la mezcla de nitrato potásico - cloruro potásico. El lodo de nitrato potásico - cloruro potásico pasa del cristalizador 320, a través del conducto 321, a la centrífuga 322 y los sólidos, principalmente nitrato potásico y cloruro potásico, se retiran por el conducto 323 y se alimentan al lixivador 330. Allí, el nitrato potásico, mas soluble, se disuelve mas selectivamente, o se lixivía, de la mezcla de sólidos. El medio acuoso formado principalmente por carbonato potásico sale de la centrífuga 322 a través del conducto 324, y se recircula a través de los conductos 347 y 348 al descarbonador-evaporador-cristalizador 312, para fomentar allí la cristalización del cloruro potásico.

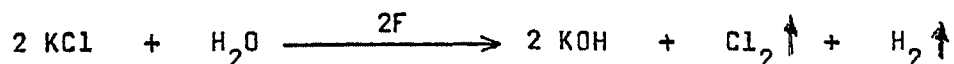
25  
30 En el lixivador 330, los sólidos mezclados de

5        nitrato potásico y cloruro potásico se ponen íntimamente en  
         contacto, generalmente en un lecho fluidizado, con una solu-  
         ción caliente (de unos 70° a 80° C.) de carbonato potásico  
         acuoso de recirculación fuertemente concentrado. El nitrato  
10        potásico tiende a disolverse preferentemente en la solución,  
         pero dejando sin disolver el cloruro potásico. La solución  
         acuosa de carbonato potásico - nitrato potásico sale del li-  
         xiviador 330 a través del conducto 331, para transferencia al  
         cristizador 340 del nitrato potásico. Allí se enfría la so-  
10        lución a unos 20° C., y se cristaliza el nitrato potásico. El  
         lodo de sólidos de nitrato potásico pasa por el conducto 341  
         a la centrífuga 342 y se somete a centrifugación. Los sólidos  
         de nitrato potásico se retiran por el conducto 343 para seca-  
         do y embalaje.

15        El medio acuoso conteniendo carbonato potásico  
         pasa de la centrífuga 342, a través del conducto 344, hasta  
         el conducto 345, para su regreso al lixiviador 330, a fin de  
         eliminar nitrato potásico adicional.

20        Los sólidos de cloruro potásico no disueltos en  
         el lixiviador 330, se hacen pasar por el conducto 332 a la  
         centrífuga 333. El medio acuoso formado principalmente por  
         carbonato potásico y nitrato potásico se transfiere por el  
         conducto 335 para unirse a la corriente de extracto principal  
         en el conducto 331. Los sólidos no disueltos de cloruro potá-  
25        sico procedentes de la centrífuga 333 se recirculan al descar-  
         bonador-evaporador-cristalizador 312 a través del conducto  
         334.

         Las reacciones que ocurren en la cuba electrolí-  
         tica y el reactor de hipoclorito son las siguientes:

Cuba electrolítica 351Reactor de hipoclorito 361

5                    En la realización de la Figura 4, cualquier di-  
óxido de azufre que haya en la mezcla de gas se retira prefe-  
rentemente al principio al igual que al proceso descrito con  
referencia a la etapa 1 de la Figura 3.

EJEMPLO 1

10.                    Una mezcla gaseosa formada por 400 ppm de óxido  
nitríco y 99,96 % de nitrógeno se hizo pasar a contracorrien-  
te de una solución acuosa depuradora formada por un 20 % de  
carbonato potásico y un 1 % de peróxido de hidrógeno (estabi-  
lizado) a 50º C., a través de una columna de vidrio de 3 me-  
15                    tros con un diámetro de 50,8 mm., empaquetándose con anillos  
Tipo Pall de 12,7 mm. La corriente de gas se alimentó a un  
caudal correspondiente a aproximadamente 3 cm. por segundo de  
velocidad superficial del gas, y el caudal del líquido se en-  
contraba justamente por debajo del punto de inundación. La  
20                    concentración de óxido nítrico en la corriente de gas se redu-  
jo a aproximadamente 30 ppm, lo que corresponde a una efica-  
cia en la evacuación de alrededor de 92 %. La solución depura-  
dora se hizo recircular hasta que se redujo la concentración  
de peróxido de hidrógeno a aproximadamente 0,1 %, sin ninguna  
25                    pérdida en la eficacia de la depuración.

Se analizó la solución acuosa depuradora y el

rendimiento del nitrato potásico y el nitrito potásico formados correspondió estrechamente a la cantidad de óxido nítrico retirado de la mezcla gaseosa. La relación molar entre el nitrito potásico y el nitrato potásico fue de aproximadamente 1 : 1 y el uso de peróxido de hidrógeno fue de 1,1 veces el requisito teórico.

#### EJEMPLO 2

La misma mezcla gaseosa tratada en el Ejemplo 2 se trató en el mismo equipo y en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, salvo que se utilizó una solución depuradora formada por alrededor de un 18 % de bicarbonato potásico, un 6 % de carbonato potásico y un 1 % de peróxido de hidrógeno en agua. La eficacia de la evacuación del óxido nítrico de esta corriente de gas fue del 91 % y la relación entre el nitrato potásico y el nitrito potásico de aproximadamente 1,2 : 1. El rendimiento de nitrato potásico y nitrito potásico correspondió estrechamente a la cantidad de óxido nítrico retirada de la corriente, y el uso de peróxido de hidrógeno estabilizado fue de aproximadamente 1,05 veces el requisito teórico.

#### EJEMPLO 3

Se probó de nuevo la retirada de óxido nítrico utilizando el equipo descrito en el Ejemplo 1, pero con una solución acuosa depuradora formada por alrededor de un 18 % de bicarbonato potásico, un 6 % de carbonato potásico, un 10 % de nitrato potásico y un 1 % de peróxido de hidrógeno, igualmente a 50° C. La eficacia de evacuación del óxido nítrico de la corriente gaseosa permaneció en el 92 %. La solución de tratamiento se calentó y se evaporó después de su uso para

convertir el bicarbonato en carbonato y ajustar la concentración de nitrato potásico a aproximadamente un 12 %. La solución se enfrió a 0° C. y a partir de este medio acuoso producto se cristalizó casi un 100 % de producto de nitrato potásico puro con muy poca o ninguna contaminación de carbonato potásico o nitrito potásico.

#### EJEMPLO 4

Una mezcla de gas formada por 800 ppm de dióxido de azufre y 99,92 % de nitrógeno se probó en la torre de absorción descrita en el Ejemplo 1, utilizando una velocidad del gas de aproximadamente 60 cm. por segundo y una solución acuosa que incluía alrededor del 20 % de carbonato potásico. El pH del medio acuoso fue de 11,2 aproximadamente y la temperatura de reacción de unos 50° C. La eficacia de la eliminación del dióxido de azufre fue superior a 99 %. La eficacia de eliminación se probó entonces con un medio acuoso incluyendo alrededor de 18 % de bicarbonato potásico y alrededor de 6 % de carbonato potásico. La eficacia de eliminación fue de nuevo superior a 99 %. El pH de la solución depuradora fue de 9,2 y la temperatura también de 50° C.

Por el contrario, la evacuación del dióxido de azufre de la misma corriente gaseosa, con una solución acuosa conteniendo un 10 % de sulfito sódico a 50° C., según el proceso Wellman-Lord, produjo una eficacia de eliminación de sólo un 91 % en su punto máximo, que mas tarde descendió a medida que empezó a subir la concentración de bisulfito sódico en el medio acuoso de depuración recirculado. El pH de la solución depuradora de sulfito sódico fue de 7,2 al principio de la prueba.

EJEMPLO 5

Las solubilidades en solución acuosa del nitrato potásico, el sulfato potásico y el cloruro potásico se reducen sustancialmente en presencia de carbonato potásico. Como muestra la Tabla 1 siguiente, una solución acuosa conteniendo 67 gramos de carbonato potásico en 100 mililitros de agua reduce la solubilidad del nitrato potásico a una décima parte de la que se tiene en agua sin carbonato potásico presente y la solubilidad del sulfato potásico en mas de una centésima parte de la que se tiene en agua sola. Las solubilidades del cloruro potásico se reducen de una cuarta parte a una octava parte.

TABLA 1

SOLUBILIDAD DEL  $KNO_3$ ,  $K_2SO_4$  Y  $KCl$  EN SOLUCIONES ACUOSAS  $K_2CO_3$  EN GRAMOS POR 100 MILILITROS.

EN AGUA SOLA	EN MEDIO ACUOSO INCLUYENDO 67 gramos de solución de $K_2CO_3$ /100 ml.						
	Temp. °C.	10	40	70	10	40	70
$KNO_3$		21,5	64,0	138,0	2,80	6,00	13,00
$K_2SO_4$		9,1	14,5	19,5	0,07	0,09	0,11
$KCl$		31,0	40,0	48,5	4,00	8,00	12,00

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para eliminar óxidos de  
azufre de una corriente gaseosa, caracterizado porque comprende  
tratar una mezcla de gas que incluye dióxido de carbono y dióxido  
de azufre con medio acuoso que comprende el carbonato y bicar  
bonato de un metal alcalino, en la que la relación entre el met  
tal alcalino y el dióxido de azufre es de al menos 2, y recupe  
10 rar un medio de producto acuoso incluyendo carbonato de metal al  
calino, bicarbonato de metal alcalino y sulfito de metal alcali  
no formado a partir de dicho dióxido de azufre.

15 2.- Procedimiento según la reivindica  
ción 1, caracterizado porque comprende además recuperar dicho  
sulfito de metal alcalino del citado medio acuoso de producto y  
recircular dicho medio acuoso de producto en el citado contacto.

20 3.- Procedimiento según la reivindica  
ción 2, caracterizado porque la recirculación de dicho medio  
acuoso de producto continua sin recuperación de dicho sulfito de  
metal alcalino hasta que la concentración de dicho sulfito de  
metal alcalino alcanza un mínimo predeterminado, recuperando a  
continuación dicho sulfito de metal alcalino.

25 4.- Procedimiento según la reivindica  
ción 2, caracterizado porque el metal alcalino es potasio.

5.- Procedimiento según la reivindica  
ción 4, caracterizado porque el medio acuoso de producto es tra  
tado para convertir bicarbonato de dióxido de carbono.

30 6.- Procedimiento según la reivindica  
ción 5, caracterizado porque se recupera dióxido de carbono.

7.- Procedimiento según la reivindica  
ción 5, caracterizado porque comprende además oxidar sulfito potá  
sico utilizando oxígeno como oxidante.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque comprende efectuar simultaneamente dicha oxidación y la conversión del carbonato en dióxido de carbono.

5 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque comprende además cristalizar el sulfato de metal alcalino del medio acuoso de producto conteniendo carbonato de metal alcalino.

10 10.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque comprende cristalizar sulfato potásico del medio acuoso de producto conteniendo carbonato potásico.

15 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de gas incluye dióxido de nitrógeno, trióxido de dinitrógeno y óxido nítrico, retirándose dichos óxidos de nitrógeno y convirtiéndose en nitratos y nitritos de metal alcalino durante dicho contacto, recuperándose dichos nitratos, nitritos o ambos a la vez prácticamente libres de azufre de dicho medio acuoso de producto conteniendo carbonato por medio de cristalización.

20 12.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la fuente de metal alcalino es hidróxido de metal alcalino obtenido electrolíticamente.

25 13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de gas incluye también dióxido de azufre, y porque la mezcla de gas se trata para eliminación del dióxido de azufre antes de tratamiento para evacuación y recuperación de los óxidos de nitrógeno de valencia inferior.

30 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque comprende además convertir el dióxido de azufre en bisulfito de metal alcalino en medio acuoso y añadir el mismo carbonato para convertir el bisulfito en sulfito.

15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque dicho sulfito se oxida en sulfato en dicho medio acuoso con oxígeno.

5 16.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque comprende recuperar dicho sulfato por cristalización.

10 17.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque se elimina el dióxido de azufre de la mezcla de gases tratando dicha mezcla con un medio acuoso que comprende el carbonato y bicarbonato de un metal alcalino, en el que la relación entre el metal alcalino y el dióxido de azufre es de al menos 2 aproximadamente y a continuación hacer pasar la mezcla de gases libres de dióxido de azufre al proceso para retirar de la misma los óxidos de nitrógeno de valencia inferior.

15 18.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque se recupera un medio acuoso de producto del tratamiento de la mezcla de los gases para eliminar el dióxido de azufre, que incluye bicarbonato de metal alcalino y sulfito de metal alcalino formado a partir de dicho dióxido de azufre, recuperar el sulfito de metal alcalino del medio acuoso de producto y recircular el medio acuoso de producto al tratamiento para eliminación del dióxido de azufre.

20 19.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque la recirculación de dicho medio acuoso de producto continua sin recuperación de dicho sulfito de metal alcalino hasta que la concentración del sulfito del metal alcalino en el medio acuoso del producto alcanza un mínimo predeterminado.

25 20.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque el metal alcalino es potasio.

30 21.- Procedimiento según la reivindicación 20,

caracterizado porque el medio acuoso del producto es tratado para convertir el bicarbonato en dióxido de carbono y carbonato.

22.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque se recupera dióxido de carbonato.

5 23.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque comprende además oxidar sulfito potásico en sulfato potásico utilizando oxígeno como oxidante.

10 24.- Procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado porque comprende además cristalizar sulfato potásico a partir del medio acuoso de producto conteniendo carbonato potásico.

25.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque la fuente de metal alcalino es hidróxido de metal alcalino obtenido electrolíticamente.

15 26.- Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado porque el oxidante es peróxido de hidrógeno.

27.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque el oxidante es peróxido de hidrógeno.

20 28.- Procedimiento según la reivindicación 27, caracterizado porque el metal alcalino en el proceso para convertir óxidos de nitrógeno de valencia inferior es potasio.

25 29.- Procedimiento según la reivindicación 28, caracterizado porque el medio acuoso de producto en el proceso para convertir óxidos de nitrógeno de valencia inferior incluye nitrato potásico, nitrito potásico, carbonato potásico y bicarbonato potásico y se pone en contacto con dióxido de carbono para convertir el carbonato potásico en bicarbonato potásico y hacer bajar el pH a menos de 9 aproximadamente, para facilitar la conversión del nitrito potásico en nitrato potásico.

30 30.- Procedimiento según la reivindicación 29,

caracterizado porque comprende además convertir dicho bicarbonato potásico en carbonato potásico y dióxido de carbono después de convertir el nitrito potásico en nitrato potásico.

5 31.- Procedimiento según la reivindicación 30, caracterizado porque se recupera dióxido de carbono.

32.- Procedimiento según la reivindicación 30, caracterizado porque comprende además refrigerar dicho medio acuoso de producto para cristalizar del mismo nitrato potásico.

10 33.- Procedimiento según la reivindicación 27, caracterizado porque la recirculación del medio acuoso de producto continua sin recuperación de dichas sales de metal alcalino hasta que la concentración de dichas sales de metal alcalino alcanza un mínimo predeterminado.

15 34.- Procedimiento según la reivindicación 33, caracterizado porque dicho mínimo predeterminado se encuentra, para el nitrato de metal alcalino, en la gama de un 2 a un 45% en peso del medio acuoso de producto.

20 35.- Procedimiento según la reivindicación 27, caracterizado porque dicha mezcla de gas incluye de 200 a 20.000 partes por millón de dichos óxidos de nitrógeno de valencia inferior.

36.- Procedimiento según la reivindicación 34, caracterizado porque la mezcla de gas fluye a dicho contacto a un caudal de al menos 1.000 pies cúbicos por minuto.

25 37.- Procedimiento según la reivindicación 35, caracterizado porque el oxidante es peróxido de hidrógeno.

38.- Procedimiento según la reivindicación 37, caracterizado porque el metal alcalino es potasio.

30 39.- Procedimiento según la reivindicación 38, caracterizado porque el medio acuoso de producto incluye nitrato

potásico, nitrito potásico, carbonato potásico, bicarbonato potásico y peróxido de hidrógeno, y se pone en contacto con dióxido de carbono para convertir el carbonato potásico en bicarbonato potásico, descender el pH a no más de 9 aproximadamente y así convertir el nitrito potásico en nitrato potásico.

40.- Procedimiento según la reivindicación 39, caracterizado porque comprende además convertir dicho bicarbonato potásico en carbonato potásico y dióxido de carbono después de convertir el nitrito potásico en nitrato potásico.

41.- Procedimiento según la reivindicación 40, caracterizado porque se recupera dióxido de carbono.

42.- Procedimiento según la reivindicación 41, caracterizado porque comprende además refrigerar dicho medio acuoso de producto para cristalizar de él el nitrato potásico.

43.- Procedimiento según la reivindicación 28, caracterizado porque el medio acuoso de producto incluye nitrato potásico, nitrito potásico, carbonato potásico y bicarbonato potásico, y que comprende además convertir el bicarbonato potásico de dicho medio acuoso de producto en carbonato potásico y dióxido de carbono.

44.- Procedimiento según la reivindicación 43, caracterizado porque se recupera dicho dióxido de carbono.

45.- Procedimiento según la reivindicación 43, caracterizado porque comprende además refrigerar dicho medio acuoso de producto para cristalizar del mismo nitrato potásico.

46.- Procedimiento según la reivindicación 45, caracterizado porque comprende además refrigerar dicho medio acuoso de producto para cristalizar del mismo nitrito potásico después de cristalizar del mismo nitrato potásico.

47.- Procedimiento según la reivindicación 28,

caracterizado porque el medio acuoso de producto incluye nitrato potásico y nitrito potásico, carbonato potásico y bicarbonato potásico, comprendiendo además la refrigeración de dicho medio acuoso de producto para cristalizar del mismo nitrato potásico.

5                   48.- Procedimiento según la reivindicación 47, caracterizado porque comprende además refrigerar dicho medio acuoso de producto para cristalizar del mismo nitrito potásico después de cristalizar del mismo nitrato potásico.

10                   49.- Procedimiento según la reivindicación 47, caracterizado porque comprende además descender el pH de dicho medio acuoso de producto después de recuperar del mismo nitrato potásico a menos de 9 aproximadamente, y añadir al mismo suficiente oxidante como para convertir el nitrito potásico en nitrato potásico en el medio acuoso del producto de recirculación.

15                   50.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque comprende además eliminar dióxido de azufre, pero antes de dicho tratamiento eliminar los óxidos de nitrógeno de valencia inferior, oxidando al menos una parte del óxido nítrico en dióxido de nitrógeno en la fase de vapor.

20                   51.- Procedimiento según la reivindicación 50, caracterizado porque el agente oxidante se selecciona entre el ozono, peróxido de hidrógeno, cloro y dióxido de cloro.

                  52.- Procedimiento según la reivindicación 51, caracterizado porque el agente oxidante es peróxido de hidrógeno.

25                   53.- Procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado porque el metal alcalino se proporciona como hidróxido y se hace por electrólisis del aluro del metal alcalino.

30                   54.- Procedimiento según la reivindicación 53, caracterizado porque el peróxido de hidrógeno se obtiene del hidrógeno derivado de la electrólisis del aluro de metal alcalino.

55.- Procedimiento según la reivindicación 54, caracterizado porque el peróxido de hidrógeno se obtiene por la autooxidación de una alquilantraquinona en un medio orgánico y el peróxido de hidrógeno se extrae directamente del mismo en el medio acuoso del producto de recirculación.

56.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla gaseosa incluye también dióxido de azufre, habiendo presente suficiente oxidante como para convertir el dióxido de azufre en sulfato, e incluyendo el medio acuoso del producto un sulfato de metal alcalino, nitrito de metal alcalino y nitrato de metal alcalino.

57.- Procedimiento según la reivindicación 56, caracterizado porque el oxidante es peróxido de hidrógeno y el metal alcalino es potasio.

58.- Procedimiento según la reivindicación 56, caracterizado porque el medio acuoso de producto incluye bicarbonato de metal alcalino y este bicarbonato de metal alcalino se convierte en carbonato y dióxido de carbono.

59.- Procedimiento según la reivindicación 58 caracterizado porque se recupera dióxido de carbono.

60.- Procedimiento según la reivindicación 58 caracterizado porque el metal alcalino es potasio, y, después de conversión del bicarbonato en carbonato, el sulfato potásico se separa y recupera de dicho medio acuoso de producto conteniendo carbonato por cristalización.

61.- Procedimiento según la reivindicación 60, caracterizado porque después de recuperación de dicho sulfato potásico del citado medio acuoso de producto, el mencionado nitrato potásico se recupera separadamente por cristalización de dicho medio acuoso de producto conteniendo carbonato.

62.- Procedimiento según la reivindicación 57, caracterizado porque comprende separar y recuperar sulfato potásico de dicho medio acuoso de producto conteniendo carbonato por cristalización.

5 63.- Procedimiento según la reivindicación 62, caracterizado porque después de recuperación de dicho sulfato potásico del citado medio acuoso de producto, el nitrato potásico se recupera separadamente por cristalización de dicho medio acuoso de producto conteniendo carbonato.

10 64.- Procedimiento según la reivindicación 57, caracterizado porque el medio acuoso de producto tiene un pH de al menos 9 aproximadamente e incluye sales de nitrito y carbonato de metal alcalino, comprendiendo además el descenso del pH de dicho medio acuoso de producto a menos de 9 aproximadamente para  
15 facilitar la oxidación del nitrito en nitrato por parte de dicho oxidante.

65.- Procedimiento según la reivindicación 64, caracterizado porque el pH se desciende tratando el medio acuoso de producto con dióxido de carbono.

20 66.- Procedimiento según la reivindicación 65, caracterizado porque el dióxido de carbono se toma de la descarbonatación del bicarbonato de metal alcalino en el medio acuoso de producto.

25 67.- Procedimiento según la reivindicación 64, caracterizado porque después de conversión de dicho nitrito en dicho nitrato por el mencionado oxidante a un pH inferior a alrededor de 9, el citado bicarbonato de metal alcalino se convierte en carbonato y dióxido de carbono.

30 68.- Procedimiento según la reivindicación 67, caracterizado porque se recupera el dióxido de carbono.

5 69.- Procedimiento según la reivindicación 67, caracterizado porque el metal alcalino es potasio, y después de conversión del bicarbonato en carbonato, se separa el sulfato potásico y se recupera de dicho medio acuoso de producto conteniendo carbonato por cristalización.

10 70.- Procedimiento según la reivindicación 64, caracterizado porque el metal alcalino es potasio y, después de conversión de dicho nitrito en el citado nitrato a un pH inferior a alrededor de 9, se separa y recupera sulfato potásico de dicho medio acuoso de producto conteniendo carbonato por cristalización.

15 71.- Procedimiento según la reivindicación 56, caracterizado porque comprende además rellenar metal alcalino en el medio acuoso de producto a partir de hidróxido de metal alcalino obtenido electrolíticamente.

20 72.- Procedimiento según la reivindicación 71, caracterizado porque comprende además la utilización de hidrógeno generado en la formación electrolítica de dicho hidróxido de metal alcalino para fabricar peróxido de hidrógeno.

25 73.- Procedimiento según la reivindicación 56, caracterizado porque el peróxido de hidrógeno se obtiene por la autooxidación de una alquilantraquinona en medio orgánico y el peróxido de hidrógeno se extrae directamente de la misma en el medio acuoso de producto de recirculación.

30 74.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de gases incluye también dióxido de azufre, siendo la proporción entre metal alcalino y dióxido de azufre en el medio acuoso de al menos 2 aproximadamente, y efectuándose el tratamiento para producir medio acuoso de producto incluido sulfito de metal alcalino, bicarbonato de metal alcalino

nitrito de metal alcalino y nitrato de metal alcalino.

75.- Procedimiento según la reivindicación 74, caracterizado porque la mezcla gaseosa se trata a contracorriente con el medio acuoso.

5 76.- Procedimiento según la reivindicación 74, caracterizado porque el medio acuoso del producto incluye bicarbonato de metal alcalino y dicho bicarbonato de metal alcalino se convierte en carbonato y dióxido de carbono.

10 77.- Procedimiento según la reivindicación 76, caracterizado porque se recupera dióxido de carbono.

78.- Procedimiento según la reivindicación 76, caracterizado porque el oxidante es peróxido de hidrógeno y el metal alcalino es potasio.

15 79.- Procedimiento según la reivindicación 78, caracterizado porque, después de conversión del bicarbonato en carbonato, el sulfito potásico se convierte en sulfato potásico por oxidación con oxígeno.

20 80.- Procedimiento según la reivindicación 79, caracterizado porque después de conversión del sulfito potásico en sulfato potásico, se separa y recupera dicho sulfato potásico del citado medio acuoso de producto por cristalización.

25 81.- Procedimiento según la reivindicación 80, caracterizado porque después de recuperación de dicho sulfato potásico del medio acuoso de producto, se separa y recupera por cristalización el nitrato potásico.

30 82.- Procedimiento según la reivindicación 81, caracterizado porque después de recuperación del nitrato, el medio acuoso de producto tiene un pH de al menos alrededor de 9, comprendiendo además el descenso del pH del medio acuoso del producto a menos de 9 aproximadamente para facilitar la oxidación del nitrito en nitrato.

83.- Procedimiento según la reivindicación 82, caracterizado porque el pH se desciende tratando el medio acuoso de producto con dióxido de carbono.

5 84.- Procedimiento según la reivindicación 74, caracterizado porque el sulfito de metal alcalino se convierte en sulfato de metal alcalino por oxidación.

10 85.- Procedimiento según la reivindicación 84, caracterizado porque el metal alcalino es potasio y, después de conversión del sulfito potásico en sulfato potásico dicho sulfato potásico se separa y recupera del medio acuoso de producto por cristalización.

15 86.- Procedimiento según la reivindicación 85, caracterizado porque, después de recuperación del sulfato potásico de dicho medio acuoso de producto, se separa y recupera por cristalización nitrato potásico.

20 87.- Procedimiento según la reivindicación 74, caracterizado porque comprende además rellenar metal alcalino en medio acuoso del producto a partir de hidróxido de metal alcalino obtenido electrolíticamente.

25 88.- Procedimiento según la reivindicación 74, caracterizado porque el oxidante en el tratamiento de los óxidos de nitrógeno de valencia inferior es peróxido de hidrógeno, el peróxido de hidrógeno se obtiene por autooxidación de una alqui lantraquinona en medio orgánico y el peróxido de hidrógeno se extrae directamente de la misma en el medio acuoso del producto de recirculación.

30 89.- Procedimiento para eliminar óxidos de azufre de una corriente gaseosa, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 56: hojas escritas  
a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 SET. 1978

HAL B.H. COOPER

A. M. G. ... Y DOMEN  
p. p. Fimacoi S. ... Diaz

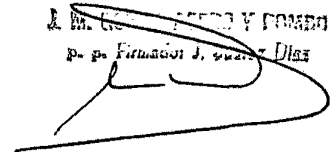
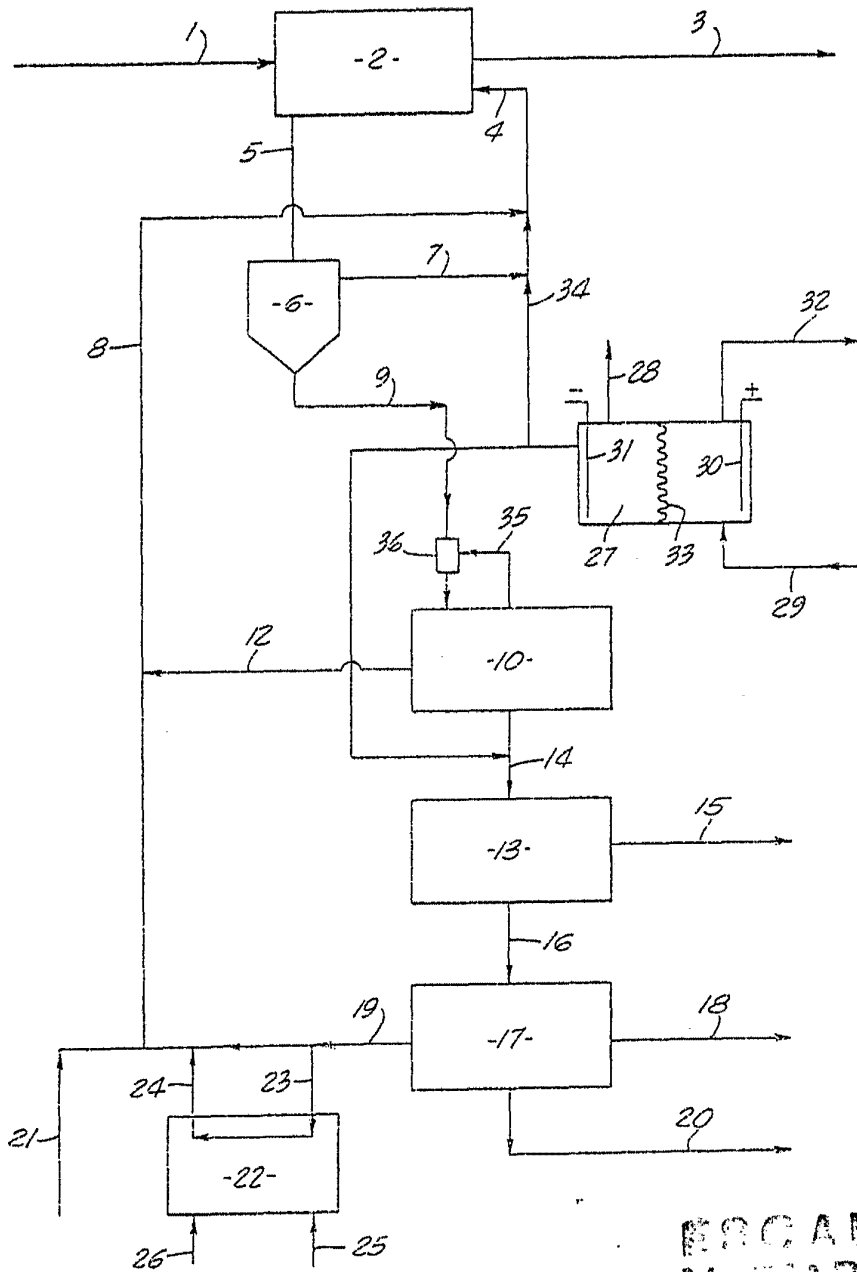
A handwritten signature in black ink, appearing to be a stylized 'H' or similar character, written over the typed name of the secretary.

FIG. 1.



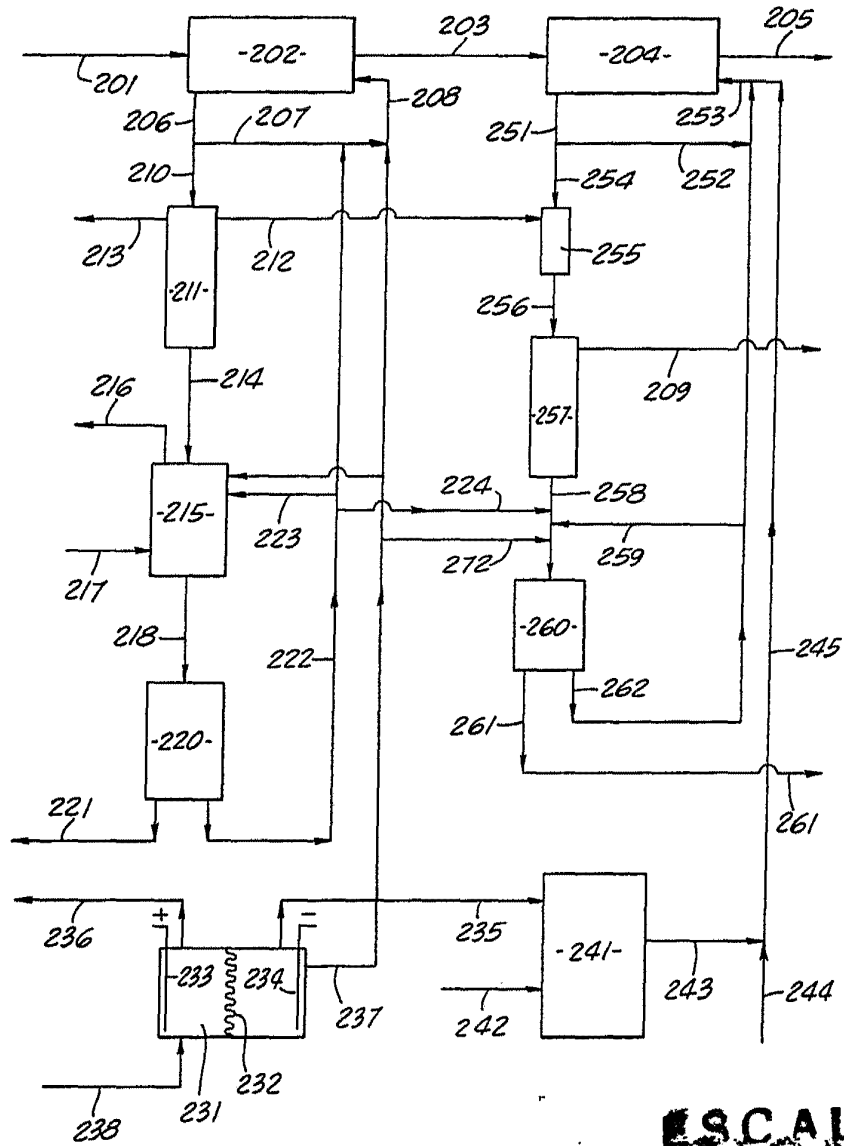
ESCALA  
VARIABLE

Madrid, 6 DIC. 1977

J. M. ROJAS / J. M. ROJAS  
p. p. Ferrnandez, J. Suarez Diaz



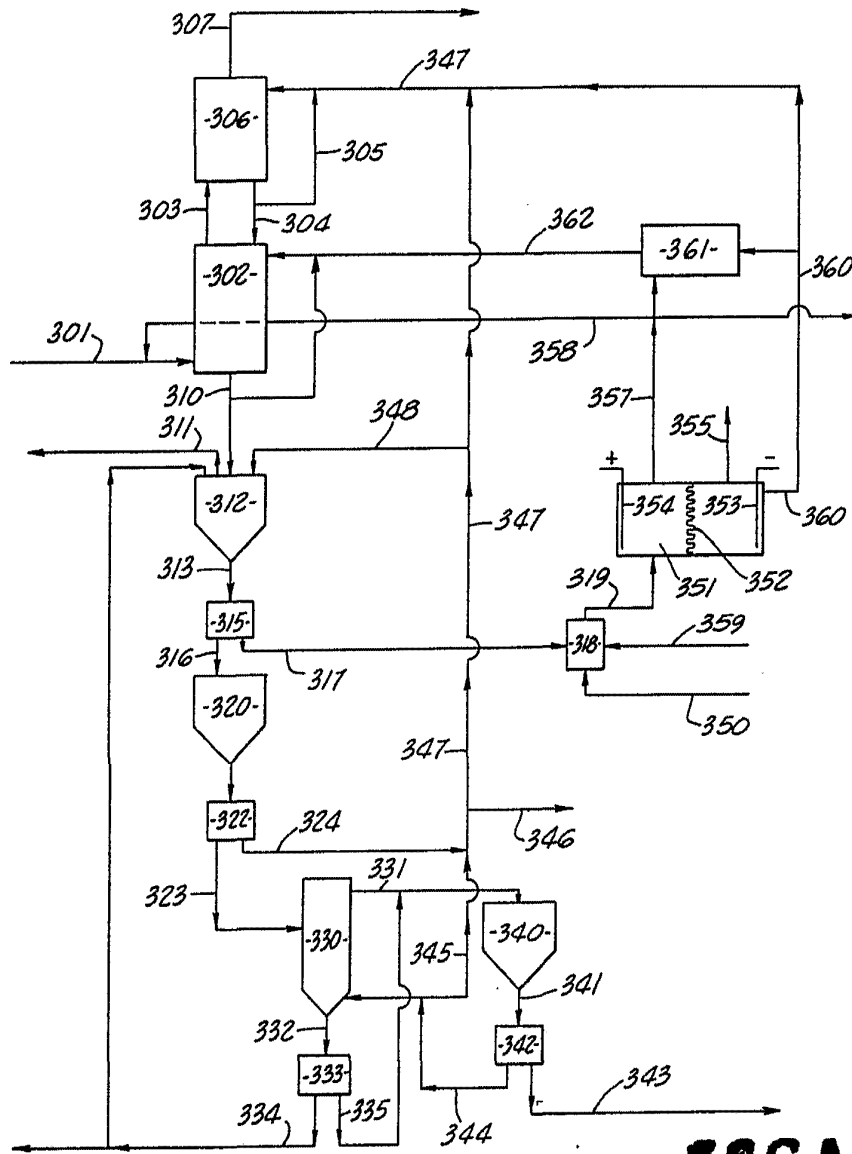
FIG. 3.



**ESCALA VARIABLE**  
20 DIC. 1977

Movim.  
J. MAGUIZ ALBIZ P. FERRER  
P. P. Firmado: J. Suarez Diaz.

FIG. 4.



**ESCALA  
VARIABLE**  
20 DIC. 1977

J. M. GÓMEZ ACEBO Y PUMBO  
P. P. Firmado: J. Suarez Diaz