



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 293 171**

(51) Int. Cl.:
C01B 17/64 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **04252965 .1**

(86) Fecha de presentación : **20.05.2004**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1486460**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **15.12.2004**

(54) Título: **Procedimiento y aparato para preparar una solución de tiosulfato cálcico.**

(30) Prioridad: **09.06.2003 US 456568**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2008

(73) Titular/es: **Tessengerlo Kerley, Inc.**
2255 N. 44th Street, Suite 300
Phoenix, Arizona 85008-3279, US

(72) Inventor/es: **Hojjatie, Michael Massoud;**
Kominski, Harry Charles III;
Aspengren, Mark Daniel;
Clarkson, Mark Pierce y
Lockhart, Constance Lynn Frank

(74) Agente: **Ungría López, Javier**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento y aparato para preparar una solución de tiosulfato cálcico.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a soluciones de nutrientes para plantas y, más en particular a soluciones de nutrientes para plantas que contienen tiosulfato cálcico.

10 **Descripción de la técnica relacionada**

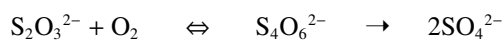
El ión tiosulfato, $S_2O_3^{2-}$, es un análogo estructural del ión SO_4^{2-} en el que un átomo de oxígeno está reemplazado por un átomo de S. No obstante, los dos átomos de azufre en $S_2O_3^{2-}$ no son equivalentes. Uno de los átomos de S es un átomo de azufre de tipo sulfuro que da al tiosulfato sus propiedades de reducción y capacidades de formación de complejo.



Los tiosulfatos se utilizan en la desulfuración de gases de la combustión, aditivos de cemento, decoloración, y enfriamiento rápido (quenching) de ozono y peróxido de hidrógeno, estabilizantes de recubrimiento, etc.

Dadas las capacidades de formación de complejo con metales, los compuestos de tiosulfato también se han utilizado en aplicaciones comerciales como aplicaciones en fotografía, tratamiento de residuos y tratamiento de aguas.

Los tiosulfatos se oxidan fácilmente en tetratiónatos y sulfatos:



Gracias a esta transformación, los tiosulfatos se utilizan como fertilizantes en combinaciones con cationes como amonio, potasio, magnesio y calcio. Los tiosulfatos de amonio, metal alcalino y metal alcalinotérreo son solubles en agua. Las hidrosolubilidades de los tiosulfatos van disminuyendo desde los tiosulfatos de amonio a los de metales alcalinos y a los de metales alcalinotérreos.

El calcio es un nutriente vegetal esencial. La disponibilidad de calcio es esencial en la bioquímica de las plantas y, tal como se ha aprendido recientemente, en la eficacia de los fertilizantes de nitrógeno de urea aplicada superficialmente. No deberá confundirse el papel de importantes arreglos del suelo, tales como cal o yeso, con la necesidad de calcio soluble que tienen ciertos cultivos de alto valor. Ambas cosas son enormemente importantes para la fertilidad del suelo y la nutrición de la planta y se complementan entre sí.

Se ha aplicado calcio a las hojas de huertos de manzanas como medida preventiva contra un problema fisiológico conocido como “depresión amarga” causada por deficiencia de calcio. El calcio es también importante para la producción de la patata, el tomate, la lechuga, la zanahoria, la alfalfa y otras frutas y verduras. Las plantas tomateras con deficiencia en calcio presentan una grave infección con *Fusarium oxysporum*, el patógeno fúngico que causa la marchitez y la pudrición de corona en los tomates.

Si bien se podría obtener calcio soluble a partir de nitrato cálcico, cloruro cálcico y nitrato de amonio cálcico (CAN) gracias a la presencia de anión NO_3^- o Cl^- , es más deseable un contra ión más amable para el medioambiente, como $S_2SO_3^{2-}$ en la aplicación como fertilizante del producto de calcio.

Se contempla que el tiosulfato de calcio se puede producir utilizando varias rutas alternativas como:

- I. Reacción de S y SO_3^{2-} en un medio neutro o alcalino;
- II. Reacción de S^{2-} y SO_3^{2-} (vía SO_2 y HSO_3^{2-});
- III. Oxidación de hidrosulfuro cálcico ($Ca(HS)_2$);
- IV. Reacción de intercambio de iones entre tiosulfatos alcalinos y cloruro o nitrato cálcico;
- V. Intercambio salino entre tiosulfatos alcalinos y cal, cloruro o nitrato cálcico u
- VI. Oxidación de polisulfuro cálcico.

No obstante, la mayoría de estas alternativas presentan serias dificultades. Por ejemplo, las rutas I y II adolecen de una baja solubilidad del sulfato cálcico, así como la necesidad de SO_2 . La ruta II adolece del inconveniente de que el hidrosulfuro cálcico es inestable y se descompone para formar sulfuro de hidrógeno. La ruta VI y V adolecen del inconveniente de que el intercambio de iones y el intercambio salino requieren materias primas y un equipo caros, y también requieren una etapa de depuración final como consecuencia de la necesidad de trabajar con soluciones diluidas. Se contempla que en condiciones apropiadas, la ruta IV deberá producir soluciones de tiosulfato cálcico de con concentraciones de subproductos más bajas en comparación con estos otros métodos.

Si bien se conoce el tiosulfato cálcico desde hace muchos años, con muchas referencias en la bibliografía, no existen métodos comerciales conocidos en los que se empleen materias primas económicas para producir una solución de tiosulfato cálcico de alta pureza con un bajo contenido en subproductos sólidos y residuos sólidos de las sales de calcio insolubles, para proporcionar una fácil separación del producto de tiosulfato cálcico.

Swaine, Jr y cols., en la patente EE.UU. 4.105.754 describe la producción de tiosulfato cálcico a través de una reacción de metástasis de tiosulfato de amonio e hidróxido cálcico u óxido de calcio. Este método requiere una eliminación constante de amoníaco por depuración del aire a una temperatura por debajo de la del punto de ebullición de la mezcla y la captura del gas. A través de este proceso no se ha podido eliminar todo el amoníaco y el tiosulfato cálcico resultante podía tener olor a amoníaco persistente o contaminación de amoníaco o tiosulfato amónico.

En la patente japonesa 6.039 (1973) se describe la preparación de tiosulfato de calcio y magnesio por tratamiento de azufre y el sulfito correspondiente en una solución alcalina. Se obtuvieron altos rendimientos únicamente con tiosulfato de magnesio. Esta patente también describe la formación de tiosulfato cálcico a partir de un proceso de intercambio salino entre tiosulfato de magnesio e hidróxido de calcio.

El tiosulfato sódico y el cloruro cálcico se utilizan en la patente española 245.171. El suprodueto de este método es una gran cantidad de cloruro sódico que también contamina el tiosulfato cálcico resultante.

Existe aún la necesidad de contar con procesos alternativos para preparar soluciones de tiosulfato cálcico. Sería deseable desarrollar un proceso eficiente y rentable para preparar soluciones de tiosulfato cálcico, especialmente, un proceso que pueda producir soluciones producto de tiosulfato cálcico de alta concentración y que utilice materiales de partida relativamente económicos.

Breve compendio de la invención

La presente invención se refiere a la preparación de tiosulfato cálcico a partir de la oxidación de polisulfuro cálcico (cal-azufre). En el proceso de la presente invención, se proporciona una suspensión espesa de hidróxido cálcico. Se añade azufre a la suspensión espesa de hidróxido cálcico y se hace reaccionar con el hidróxido cálcico para formar una mezcla de reacción. Se enfría la mezcla de reacción, cuando es necesario, a una temperatura adecuada para oxidación. Se añade un oxidante a la mezcla de reacción y se hace reaccionar en condiciones suficientes para formar tiosulfato cálcico y se recupera la solución de tiosulfato cálcico.

Se pueden preparar soluciones líquidas que contienen altas concentraciones de tiosulfato cálcico de acuerdo con la presente invención, que tienen solamente cantidades mínimas de subproductos sólidos y azufre sin reaccionar. Las condiciones para la oxidación, v.g., el tiempo y la temperatura, se seleccionan preferiblemente para reducir más la oxidación del producto de tiosulfato a sulfato.

En otro aspecto de la invención, se proporciona un aparato contactor/reactor para hacer reaccionar cal-azufre y un oxidante para preparar una solución de tiosulfato cálcico. El aparato comprende (i) una columna de burbujeo para proporcionar contacto entre las burbujas de gas y el líquido en un líquido/suspensión espesa; (ii) un agitador mecánico para dispersar las burbujas de gas dentro de la columna de burbujeo; (iii) un eyector/eductor venturi para expulsar el gas acumulado en la porción superior de la columna de burbujeo y educir el gas a través de un venturi, poniendo en contacto el venturi el gas con la porción en recirculación del líquido/suspensión espesa, y (iv) una tubería/tubo de contacto en comunicación con el venturi para poner en contacto el gas y la porción en recirculación de la mezcla líquido/suspensión espesa y retornar la mezcla a la porción inferior de la columna de burbujeo.

Breve descripción de los gráficos

A continuación, se describirá la presente invención con mayor detalle haciendo referencia a los modos de realización preferibles de la invención, que se dan solamente a modo de ejemplo, y que se ilustran en los gráficos adjuntos.

La figura 1 es una ilustración gráfica de la velocidad de filtración de la suspensión espesa de tiosulfato cálcico en función del pH;

La figura 2 es una ilustración gráfica del porcentaje de filtrado de una suspensión espesa de tiosulfato cálcico en función del pH;

La figura 3 es una ilustración gráfica del porcentaje de torta sólida de una suspensión espesa de tiosulfato cálcico en función del pH;

ES 2 293 171 T3

La figura 4 es una ilustración gráfica de la estabilidad de pH de diferentes soluciones de tiosulfato cálcico a lo largo del tiempo;

La figura 5 es una ilustración gráfica de la velocidad de oxidación de cal-azufre en función de la presión;

La figura 6 es una ilustración gráfica de la progresión de las reacciones de oxidación en diferentes condiciones en función del tiempo;

La figura 7 es una ilustración gráfica de la velocidad de oxidación de cal-azufre en función de la temperatura; y

La figura 8 es un diagrama de flujo de proceso, que incluye una ilustración esquemática de un contactor/reactor, de acuerdo con un modo de realización preferible de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

La presente invención utiliza la oxidación de una suspensión espesa de cal azufre e hidróxido cálcico con oxígeno para la preparación de tiosulfato cálcico de alta pureza y concentrado, sin necesidad posterior de concentración por evaporación. Ventajosamente, el tiosulfato cálcico se puede preparar a partir de materias primas económicas, como óxido de calcio, azufre y oxígeno. En la puesta en práctica preferible de la invención, tan sólo se forman cantidades menores de subproductos. Estos subproductos residuales generados durante la producción de cal azufre y la oxidación suelen incluir sulfito cálcico, sulfato cálcico y sulfuros de metal. Los sulfuros de metal pueden formarse como resultado de las impurezas de óxido de metal en el óxido cálcico. Por otra parte, las impurezas de carbonato cálcico y sílice pueden acompañar al óxido de calcio comercial. Estos subproductos e impurezas constituyen normalmente menos de un 2% en peso de la solución de tiosulfato cálcico final cuando se utiliza una alta calidad de óxido de calcio y la formulación y las condiciones de reacción se controlan adecuadamente. La formulación y las condiciones de reacción se seleccionan para aprovechar al máximo la utilización de las materias primas para formar el producto tiosulfato cálcico y para reducir al mínimo la descomposición térmica y la oxidación del producto formado en sulfito cálcico y subproductos de sulfato.

Los subproductos de reacción residuales, las impurezas de materias primas y las materias primas sin reaccionar en la solución de tiosulfato cálcico pueden formar una materia en partículas sólidas, que preferiblemente se elimina por filtración con el fin de proporcionar una solución producto sin sólidos y transparente. Los materiales en partículas, como por ejemplo sulfato cálcico, sulfito cálcico, carbonato cálcico, hidróxido cálcico, sulfuros de metal y azufre se pueden filtrar más eficazmente ajustando el pH y seleccionado un floculante apropiado.

El proceso de la invención incluye una serie de etapas de proceso que se pueden implantar en un equipo diseñado para proporcionar las condiciones de proceso deseadas. Las etapas de proceso pueden acomodarse en un solo recipiente de reacción con un equipo auxiliar apropiado (bombas, sistema de tuberías, válvulas, intercambiadores de calor, filtros, controles, etc) para producir una sola tanda cada vez. Las etapas de proceso pueden llevarse a cabo alternativamente en una serie de recipientes de reacción y tanques de retención para facilitar una disposición de producción semi-continua. Las etapas de proceso pueden subdividirse en tres selecciones: apagado de la cal, reacción y filtración, todas ellas operadas normalmente como una operación discontinua (figura 8). No obstante, se contempla el posible uso de un equipo y controles adicionales para implantar una operación continua.

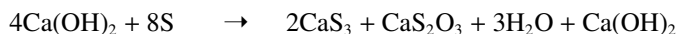
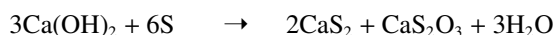
En la sección de apagado se mezclan una cantidad pesada de cal deshidratada y una cantidad medida de agua para producir hidróxido de calcio, o suspensión espesa de cal. La cal deshidratada consiste principalmente en óxido de calcio, a veces denominado como cal viva, que reacciona con agua para producir hidróxido de calcio, también conocido como cal hidratada o cal apagada. La reacción es exotérmica y hace que se eleve la temperatura de la suspensión espesa de cal. La elevación de la temperatura también ayuda a acelerar y completar la reacción. Generalmente, no se requiere un equipo de enfriado.



La cal deshidratada también puede consistir principalmente en hidróxido cálcico, también conocido como cal hidratada, que puede mezclarse con agua para producir una suspensión espesa de cal. En este caso no existe reacción ni elevación de la temperatura. La suspensión espesa de cal también se podría transferir a un equipo de producción como una suspensión espesa de cal recién hecha a partir de otra fuente y diluirse con agua hasta la concentración deseada para una producción óptima de tiosulfato cálcico.

La concentración de hidróxido cálcico deberá seleccionarse con arreglo a factores como la concentración de tiosulfato cálcico deseada en la solución final. Se ha observado, por ejemplo que cuando se utilizó una solución de Ca(OH)_2 al 11,7%, se podía preparar una solución de tiosulfato cálcico a ~24%. Se puede utilizar una concentración ligeramente mayor para compensar las pérdidas de calcio en subproductos insolubles de sulfito cálcico y sulfato cálcico. Se pueden utilizar concentraciones proporcionalmente más altas de suspensión espesa de cal para producir una solución de tiosulfato cálcico de hasta ~29%. Las concentraciones de ~30% de tiosulfato cálcico, así como tiosulfato cálcico cristalino, se pueden obtener por evaporación de la solución y deshidratación de los cristales.

En la sección de reacción, se hace reaccionar la suspensión espesa de cal transferida desde la sección de apagado con azufre para producir cal-azufre y posteriormente se hace reaccionar con oxígeno para producir tiosulfato cálcico. Se añade azufre a la suspensión espesa de cal y se agita la mezcla y se calienta a una temperatura comprendida entre 75 y 90°C (194°F). Temperaturas más cercanas a 90°C tienen como resultado velocidades de reacción mejores; no obstante, las temperaturas más altas tienen como resultado una mayor formación de sulfito cálcico insoluble como consecuencia de la descomposición del tiosulfato cálcico. Es deseable reducir al mínimo la descomposición de tiosulfato cálcico y la formación de sulfito cálcico ya que esto reduce el tiosulfato cálcico producido y genera sólidos de calcio insolubles que se añaden a la carga de filtración. Se añade azufre fundido de manera que se disperse en partículas pequeñas o se puede añadir en forma sólida como un polvo sublimado o molido o como granulado o pepitas. Tiene lugar una reacción entre el azufre y la cal para producir una suspensión espesa de cal-azufre como una mezcla de diversos productos solubles e hidróxido cálcico sin reaccionar:



Normalmente, se combinan azufre e hidróxido de calcio en una relación molar de azufre a hidróxido de calcio comprendida entre 2:1 y 5:1, más normalmente entre 2:1 y 4:1. En un modo de realización preferible, se añaden aproximadamente 2 moles de azufre por mol de hidróxido de calcio. Es la misma relación molar de azufre a calcio que se encuentra en el producto CaS_2O_3 , tiosulfato cálcico. Tal como se puede observar en las ecuaciones anteriores, esto tiene como resultado la gestión del hidróxido de calcio sin reaccionar y la formación de cierta cantidad de disulfuro cálcico de baja solubilidad junto con la formación de polisulfuros superiores más solubles. En la siguiente etapa de reacción, se oxida la suspensión espesa de cal-azufre para producir el producto tiosulfato cálcico. La reacción de oxidación, idealmente, haría reaccionar disulfuro cálcico con oxígeno para producir tiosulfato cálcico solamente:



La oxidación de la suspensión espesa de cal-azufre con sus polisulfuros de calcio superiores contenidos, sin embargo, tiene como resultado la producción de tiosulfato cálcico y azufre precipitado. Se ha observado que en las condiciones de reacción de oxidación controladas, tal como se describe aquí, este azufre precipitado reacciona posteriormente con el hidróxido de calcio sin reaccionar disponible para continuar la reacción de cal-azufre durante la reacción de oxidación. El producto resultante en el final de la etapa de reacción de oxidación es el producto tiosulfato cálcico deseado, con una relación azufre a calcio de 2:1 quedando muy poco azufre y/o hidróxido de calcio sin reaccionar. Virtualmente, se oxida todo el polisulfuro en tiosulfato. Se ha observado asimismo que al llevar este hidróxido de calcio sin reaccionar a la suspensión espesa de cal-azufre en la reacción de oxidación, el azufre precipitado reacciona fácilmente con el hidróxido de calcio y evita que se recojan el azufre y otros compuestos de calcio insolubles en las superficies del equipo. Esto supone una ventaja para mantener la eficacia de intercambio de calor y para evitar o reducir la necesidad de limpiar las superficies internas del equipo de proceso.

Un método alternativo consiste en producir una solución de cal-azufre en una relación molar de 3,6 a 4 moles de azufre por mol de hidróxido de calcio, lo que tiene como resultado un producto de solución de cal-azufre mucho más soluble que es más adecuado para su retención o almacenamiento durante períodos de tiempo prolongados. Naturalmente, esta no es la relación molar 2:1 teórica de azufre a calcio que es deseable para una producción óptima de tiosulfato cálcico. La oxidación de esta solución tendrá como resultado tiosulfato cálcico dejando un exceso de azufre precipitado en la solución que deberá eliminarse por filtración y desecharse o reciclarse introduciéndolo de nuevo en la producción de cal-azufre, lo que añade un procesamiento y gestión adicionales.

En un modo de realización alternativo de la invención, se produce inicialmente una solución de cal-azufre en una relación molar de 3,6 a 4 moles de azufre por mol de hidróxido de calcio y después se añade la cantidad de hidróxido de calcio requerida para obtener la relación estequiométrica 2:1 antes o durante la etapa de oxidación.

Se puede llevar a cabo la etapa de oxidación en el mismo recipiente de reacción que para la producción de cal-azufre o se puede llevar a cabo en un equipo de proceso por separado. Se enfría la suspensión espesa de cal-azufre a la temperatura de oxidación preferible y se hace reaccionar con oxígeno para producir tiosulfato cálcico. Deberán evitarse temperaturas de oxidación por encima de 75°C cuando se producen soluciones de tiosulfato cálcico de 24% por las pérdidas de descomposición de tiosulfato cálcico. Temperaturas de reacción de oxidación más bajas funcionan pero aumentan el tiempo necesario para completar la reacción de oxidación.

La reacción de oxidación es exotérmica, eliminándose el calor generado durante el proceso de oxidación con intercambio de calor para mantener la temperatura deseada. Cuando se oxida completamente toda la suspensión espesa de cal-azufre en tiosulfato cálcico, no se consume más oxígeno.

El oxígeno utilizado para la oxidación puede suministrarse a través del aire de la atmósfera o a través de una fuente de suministro de oxígeno enriquecido. Se distribuye en el reactor de oxidación a la presión deseada y el volumen requerido para soportar la reacción de oxidación. Los principales factores que determinan la velocidad de oxidación y el tiempo para completar la reacción de oxidación son la concentración de oxígeno, el área de contacto de la suspensión

espesa de cal-azufre con el oxígeno y la temperatura de reacción. El objetivo consiste en completar la reacción en una cantidad de tiempo razonable que se corresponda con los requerimientos de producción y evitar tiempos de reacción prolongados que puedan llevar a una mayor cantidad de productos de descomposición y oxidación para formar sulfato de calcio. Si bien son preferibles el aire atmosférico y el oxígeno enriquecido, es posible utilizar otros oxidantes como SO_2 con modificaciones de reacción apropiadas.

El oxígeno suministrado a través del aire a la presión atmosférica se encuentra a una baja concentración lo que hace necesario tiempos de reacción muy prolongados que no son adecuados para la producción. La concentración de oxígeno en el aire puede aumentarse sin embargo por compresión a presiones más altas. El aumento de la presión a cinco atmósferas o aproximadamente 515 kPa (aproximadamente 60 psig) aumenta su concentración hasta aproximadamente los mismos niveles que el oxígeno puro. Cuando se utiliza aire deben eliminarse por ventilación o purgarse periódicamente los gases inertes. Alternativamente, se puede utilizar oxígeno puro ventajosamente a presiones más bajas y sin purgado de los gases inertes.

Una importante consideración en el mantenimiento de unas buenas velocidades de oxidación consiste en proporcionar un contacto gas/líquido eficiente que proporcione un área de contacto y el tiempo de contacto adecuados para que reaccionen el gas que lleva oxígeno y la suspensión espesa líquida cal-azufre. El contacto es importante ya que la reacción tiene lugar principalmente en la interfaz gas oxígeno y suspensión líquida. Si este área de interfaz no es adecuada, la reacción será lenta llevando a la formación de cantidades mayores de subproductos no deseables.

Se pueden utilizar muchos tipos comunes de disposiciones de equipo de contacto gas/líquido para el contacto y reacción de gas y líquido. Entre ellos se incluyen, sin limitarse sólo a ellos, columnas de burbujas, columnas rellenas, columnas de bandeja, columnas de rociado, tanques agitados mecánicamente, bucles de chorro, eyector/educor venturi, sistemas de tuberías/tubos y mezcladoras fijas. En un modo de realización de la invención, un contactor especial emplea elementos los tipos comunes de equipos de contacto combinados y dispuestos ventajosamente en un solo diseño de contactor-reactor. Los elementos de esta disposición funcionan combinados de manera que aumentan al máximo el tiempo de contacto, el área y el coeficiente de transferencia de masa al mismo tiempo que reacciona el 100% de la suspensión espesa de cal-azufre y oxígeno puro con líquido y gas reciclado.

En lo que se refiere a la figura 8, un contactor/reactor 60 de acuerdo con un modo de realización preferible de la presente invención comprende: (i) una columna de burbujeo 61, en la que se eleva por burbujeo el gas y entra en contacto con el líquido; (ii) un agitador mecánico 58, que dispersa más las burbujas dentro de la columna de burbujeo 61 para proporcionar transferencia de masa, área y tiempo de contacto adicionales, (iii) un eyector/educor venturi, en el que se expulsa el gas acumulado en la porción superior 61a de la columna a través del conducto 11 y se educa a través de un venturi 64, donde entra en contacto con el líquido/suspensión en recirculación 10'; y (iv) una tubería/tubo contactor 66 en el que entran en contacto de nuevo la mezcla gas/líquido que sale del venturi 64 a medida que es conducida dentro del tubo de aspiración, de vuelta a la porción inferior 61b de la columna de burbujeo 61, donde se vuelve a combinar con el líquido/suspensión espesa.

El producto tiosulfato cálcico resultante contiene una pequeña cantidad de azufre sin reaccionar (normalmente aproximadamente 1% o menos), cal sin reaccionar residual que es incluso menor desde el momento que hay un ligero exceso de azufre, impurezas de cal en forma de partículas muy finas y una reducida cantidad de subproductos sulfato de calcio y sulfato de calcio que deben separarse por filtración.

La suspensión espesa de cal-azufre óptima para preparar aproximadamente 24% de tiosulfato cálcico contendrá suficiente calcio activo a partir de hidróxido de calcio como para corresponder a aproximadamente 25% de tiosulfato cálcico= es aproximadamente 6,6% Ca^{++} . El azufre contenido corresponde al doble de la cantidad estequiométrica de calcio que corresponde a aproximadamente 25% de tiosulfato de calcio - esto es aproximadamente 10,5% S.

Se investigaron las condiciones de reacción de tiempo y temperatura óptimas para la producción de la suspensión espesa de cal-azufre. Uno de los puntos de interés es la estabilidad del tiosulfato de calcio a temperaturas cercanas a la del punto de ebullición.

Resulta ventajoso llevar a cabo la síntesis de cal-azufre en el período de tiempo más corto posible, que mejora la velocidad de producción y reduce la descomposición de la porción tiosulfato cálcico del producto. Si se descompone el tiosulfato cálcico en CaSO_3 , no se puede reciclar en el proceso y aumentará el subproducto sólido. El objetivo consistió en definir el punto en el que la concentración de Ca^{++} aumenta al máximo. La concentración de Ca^{++} soluble máxima indica la reacción máxima del hidróxido de calcio con azufre para producir polisulfuro de calcio soluble y tiosulfato cálcico. La concentración de Ca^{++} serviría como parámetro de control de definición en este proceso de investigación. El producto intermedio de cal-azufre final es una suspensión espesa delgada. Se llevaron a cabo la filtración de la muestra de la suspensión espesa y la realización de una valoración con EDTA para llevar un seguimiento más fácil y rápido de Ca^{++} .

Se variaron los procedimientos para optimizar el tiempo necesario para aumentar al máximo la concentración de calcio en la cal-azufre. En todos los casos, las materias primas consistieron en CaO comercial y azufre tratado para hacerlo fluido y una relación molar S: Ca^{++} de 2:1. Se observó que la temperatura óptima era 90-92°C. Se determinó que el tiosulfato cálcico en solución pura se descomponía a 97°C. El desprendimiento elevado de H_2S también se advierte a temperaturas superiores a 90°C. Se produce la formación de espuma durante la síntesis de cal-azufre que se

realiza próxima al punto de ebullición, pero no se manifiesta a temperaturas ligeramente más bajas. El apagado de CaO en solitario aumenta la temperatura de las materias primas iniciales a 50-60°C. La concentración de Ca^{++} estabilizado al cabo de aproximadamente 135 a 190 minutos a 90-92°C.

- 5 La siguiente etapa del proceso implica la oxidación de la cal-azufre para obtener el tiosulfato cálcico deseado. La fuente de oxígeno podría consistir por ejemplo en aire atmosférico u oxígeno puro. Otros factores que afectan a la reacción de oxidación incluyen la temperatura, la presión y el área de contacto.

- 10 Se ha mencionado la oxidación de sulfuros empleando aire como fuente de O_2 para la recuperación de tiosulfatos desde residuos alcalinos del proceso de Leblanc Soda, en el que se oxida hidrosulfuro de calcio en tiosulfato cálcico. Se llevó a cabo la reacción de oxidación dentro del intervalo de temperatura de 55 a 65°C. El proceso resultó ineficaz y solamente se obtuvo un 13% de producto total tras un prolongado período de tiempo de purgado del aire para introducirlo en la solución a la presión ambiente. La oxidación se llevó a cabo sin problemas con aire a presión elevada en un reactor de presión a escala de laboratorio (autoclave en agitación). Se observó que la velocidad de reacción era
15 equivalente a la de oxígeno puro cuando la presión parcial del componente de oxígeno contenido era el mismo que la presión total para el oxígeno puro. Fue necesario ventilar/purgar el nitrógeno inerte a medida que se añadía más aire.

- La oxidación con oxígeno puro al 100% se llevó a cabo sin problemas a la presión ambiente a hasta aproximadamente 16 atmósferas y a temperaturas comprendidas entre 35 y 75°C, con el resultado de reacciones completas para
20 producir altas concentraciones de tiosulfato cálcico. La velocidad de oxidación, sin embargo, fue menos eficiente a una temperatura más baja, a no ser que se llevara a cabo a una alta presión o con una mejor área de contacto. Se observó que las velocidades de oxidación aceptables para una producción comercial preferible estaban comprendidas dentro de un intervalo de temperatura de 55 y 75°C, a una presión total de aproximadamente una atmósfera 101 kPa (0,0 psig)), siempre y cuando se empleara el contacto activo para mantener un área de contacto alta. Preferiblemente, se utiliza
25 una presión de aproximadamente 8 atmósferas cuando se da solamente un contacto nominal. Este contacto activo se consiguió y se llevó a cabo en un contactor-reactor especialmente diseñado. El diseño de contactor-reactor, tal como se ha descrito anteriormente, fue desarrollado para el proceso de la reacción de oxidación para producir cantidades comerciales de tiosulfato cálcico. Se produjeron con éxito cantidades más pequeñas en un autoclave de laboratorio en condiciones de temperatura, presión y relaciones de área de contacto de gas a volumen líquido similares, pero
30 con la capacidad de explorar presiones más altas. No fueron necesarias presiones altas siempre y cuando se hubiera conseguido un buen contacto a las temperaturas de reacción óptimas utilizando oxígeno puro. Se puede obtener una reacción de oxidación equivalente utilizando aire en lugar de oxígeno puro, como por ejemplo, empleando presiones de al menos aproximadamente cinco veces la utilizada para oxígeno puro.

- 35 La velocidad de la reacción de oxidación fue en su mayor parte independiente de la concentración de cal azufre. Esto fue evidente a partir de una velocidad de reacción de oxidación constante desde el principio hasta prácticamente el final de la reacción de oxidación (figura 6). Esto indicó que el polisulfuro estaba presente en un gran exceso a lo largo de la reacción hasta prácticamente el final de la reacción y que el oxígeno es el agente limitador de la velocidad. Se añadió oxígeno en pequeñas etapas de adición suficientes para mantener la presión deseada. Se completó la reacción
40 cuando no se hubo añadido más oxígeno y no se observó ningún descenso de la presión. El contacto y la oxidación de la suspensión espesa de cal-azufre tiene lugar principalmente en la interfaz de líquido/suspensión/gas y, en un menor grado, con el oxígeno disuelto en la solución de cal-azufre.

- Un aumento de la temperatura de reacción aumentó también la velocidad de oxidación, especialmente para los
45 casos de presión más alta, pero no tanto como sería de esperar (figuras 5 y 7). En general, un aumento de la temperatura de 10°C debería aumentar la velocidad de reacción en un 100%. Esto se debe probablemente a una solubilidad del gas más baja en el líquido a temperaturas más altas. La temperatura de reacción superior está limitada principalmente por la estabilidad térmica del tiosulfato cálcico en soluciones concentradas. Durante el final de la reacción de oxidación, cuando la concentración de tiosulfato cálcico está alcanzando su máximo, es especialmente vulnerable a
50 la descomposición a temperaturas elevadas. El tiosulfato cálcico es inestable a temperaturas de descomposición más altas principalmente para sulfito cálcico y azufre. Se observó que esto tenía lugar con una significativa pérdida del ensayo de tiosulfato cálcico y el rendimiento a 85°C con la formación de grandes cantidades de sulfito de calcio y sulfato de calcio. Esta temperatura de reacción de oxidación más alta podría oxidar directamente de forma potencial el tiosulfato cálcico formado para formar sulfato de calcio, si bien, según las observaciones realizadas por los autores
55 de la invención la solución de tiosulfato cálcico es bastante resistente a la oxidación, de otro modo habría pérdidas significativas durante la reacción de oxidación normal. Se observó la formación de cantidades significativas de sulfato cálcico a 85°C pero es más probable que se forme como resultado de la oxidación de sulfito de calcio a partir de la descomposición térmica del tiosulfato de calcio.

- 60 Se investigó exhaustivamente la filtración de la suspensión de tiosulfato cálcico producida a partir de la reacción de oxidación para hallar un método de filtración eficiente. Por lo general, resulta difícil filtrar de una manera eficaz las suspensiones finas de sales de calcio como sulfato, sulfito, hidróxido y azufre suspendido, hidróxidos de metal y sulfuros de metal. Se han utilizado floculantes y coagulantes en combinación con auxiliares de filtro para materiales duros para filtrar suspensiones espesas. No existe una teoría cuantitativa exhaustiva que prediga el comportamiento
65 de estos materiales que se pueda utilizar para su selección. Esto deberá ser determinado en último caso de manera experimental. Se utilizaron diferentes floculantes aniónicos y no aniónicos para una filtración eficiente de la suspensión espesa de tiosulfato cálcico resultante.

ES 2 293 171 T3

Se llevaron a cabo estudios de filtración utilizando tierra de diatomeas para pre-recubrimiento. La cantidad de tierra de diatomeas fue 0,125% de la suspensión espesa.

Se estudió la aplicación de floculantes a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas. El objetivo consistió en verificar que la temperatura de la suspensión espesa no comprometía la actuación del floculante. Se varió la dosis del floculante a temperaturas comprendidas entre 10 y 50°C hasta que el aspecto del floculante fue consistente. Se observó que el aumento de la temperatura mejoraba la velocidad de filtración.

Se investigó también la dosis del floculante a partir de una dosis inferior hasta una sobredosis. Por lo general, se consiguió la mejor actuación al utilizar de 50 a 70 $\mu\text{g/g}$ de floculante-a-suspensión. El tamaño del floculante no parece afectar de manera significativa a la velocidad de filtración. Por lo general, los floculantes aniónicos funcionan mejor que los floculantes no aniónicos.

Se estudió asimismo el efecto del pH en la actuación del floculante (floc.) y la facilidad de filtración de la suspensión espesa. Se observó que los floculantes aniónicos perdían su efectividad a un pH 11. Se llevaron a cabo las evaluaciones de las suspensiones espesas de tiosulfato cálcico tratadas con un floculante aniónico, AE874, y las suspensiones espesas no tratadas a valores de pH comprendidos entre 6,0 y 10,5. Los parámetros de evaluación incluyeron la velocidad de filtración, la sedimentación relativa tras un tiempo correspondiente y el % de torta de sólidos y % de filtrado en comparación con el peso de la suspensión espesa original. En la tabla 1 se muestran los datos evaluados, y también se expresan en gráfico en las figuras 1, 2 y 3.

TABLA 1

Efectos del ajuste de pH en la filtración de tiosulfato cálcico

pH de la suspensión	Velocidad de filtración (gm/min)		% filtrado (por peso total de suspensión espesa)		% torta de sólidos (por peso total de suspensión espesa)	
	control	floc.	control	floc.	control	floc.
10,5	4,49	10,41	90,5	91,8	9,0	8,7
10,0	6,14	9,01	90,2	91,8	8,8	8,1
9,0	9,87	15,54	91,8	92,5	8,1	8,6
8,5	16,43	20,22	92,9	94,3	7,1	7,6
8,0	17,71	19,18	93,2	96,1	7,5	7,0
7,5	22,33	14,88	94,7	94,7	7,3	7,3
7,0	15,14	17,70	94,4	97,1	6,0	5,9
6,0	17,81	22,34	96,4	97,3	4,9	5,5

Los datos indican que se mejora la velocidad de filtración tanto para las suspensiones espesas sin tratar como para las suspensiones espesas tratadas con floculante a medida que se reduce el pH. No obstante, la velocidad de filtración en las soluciones tratadas con floculante sigue sobrepasando la de las mezclas sin tratar. El pH óptimo se indica entre aproximadamente 8 y 8,5. (Para el control de suspensión espesa a un pH = 10,5, velocidad = 4,5 gm/min; el control a un pH = 8,5, velocidad = 16,4 g/min y suspensión espesa tratada con floculante a un pH = 8,5, velocidad = 20,2 g/min). Los datos indican también que se reduce el pH, aumenta la cantidad de filtrado y disminuye la cantidad de sólidos de torta de filtro en relación con la cantidad de la suspensión espesa tratada.

Se sometieron a ensayo diferentes ácidos para el ajuste del pH que abarcaron desde ácidos minerales a ácido cítrico y ácido acético. El tiosulfato cálcico tiene una capacidad de tampón muy baja y requiere una cantidad muy pequeña de ácido para cambiar su pH. Generalmente, un ácido mineral fuerte tiende a descomponer el tiosulfato cálcico y disparar fácilmente el pH. Son preferibles el ácido cítrico y ácido acético.

El tiosulfato cálcico a un pH neutro o cercano al neutro (v.g., 7,5 a 8,5) es muy estable y tiene una larga vida en almacenamiento.

ES 2 293 171 T3

Se dirigió la atención a la estabilidad a largo plazo del tiosulfato cálcico. Se llevaron a cabo estudios de estabilidad a 40°C durante una semana. Todas las concentraciones de tiosulfato cálcico retuvieron la estabilidad durante este período a 40°C en botellas cerradas. El tiosulfato cálcico es excesivamente estable cuando se almacena en condiciones de interior. En el ensayo de la solución de muestra tras muchos meses no se produjeron cambios.

Tal como se señala gráficamente, el pH de las soluciones ajustadas con ácido permaneció estable, mientras que el pH de la solución de control (sin ajustar) descendió (figura 4). El pH fue 10,27 al cabo de 217 días de almacenamiento. A los 265 días, el pH fue 8,22, mientras que el pH de la muestra ajustada permaneció estable.

1. Reacción de apagado de cal

En referencia a la figura 8, se añade la cantidad de agua de formulación al tanque de apagado de cal 50 a través del conducto 2 y se suministra agitación mediante una bomba de recirculación 42, que hace recircular la mezcla de suspensión espesa hacia el tanque de apagado de cal 50 a través del conducto de recirculación 8. Se añade la cantidad de óxido de calcio de formulación a través de un transportador de rosca (no mostrado) a través del conducto 1 hacia el agua. El tiempo de apagado mínimo necesario es 30 minutos. La reacción exotérmica hará que la mezcla de la suspensión espesa eleve su temperatura en 22°C (40°F).

2. Reacción de cal-azufre

Se transfiere la cal apagada al contactor/reactor 60 a través del conducto 9. Se añade la cantidad de azufre de formulación al contactor/reactor 60 a través del conducto 3. Se puede calentar la mezcla de reacción a una temperatura de reacción adecuada, v.g., al menos 70°C, y preferiblemente 90°C (194°F). Se agita la mezcla de reacción utilizando un impeedor 58 y se hace reaccionar a 90°C durante 3 horas. Al final de la reacción, todo el azufre deberá haber reaccionado completamente y la concentración de calcio en la solución de cal-azufre estará al máximo. La cal-azufre es una suspensión espesa delgada en este punto y formará una gran masa de cristales en aguja blandos si se deja enfriar a temperatura ambiente.

3. Reacción de oxidación

A continuación, se enfría la suspensión espesa de cal-azufre a la temperatura de reacción de oxidación de 55 a 75°C, preferiblemente 65°C, antes de introducir el oxígeno. Se evacua el espacio de vapor o se purga a través del conducto 14 con oxígeno con el fin de obtener la máxima concentración de oxígeno para la operación a una presión del reactor mínima.

Se inicia la reacción de oxidación con el arranque del contacto a través de la activación de una bomba de circulación y el agitador 52. Se suministra oxígeno al reactor 60 a una velocidad de flujo suficiente como para mantener una presión del reactor positiva. Se elimina el calor generado a través de la reacción de oxidación a través de un intercambiador de calor 54 con el fin de mantener la temperatura de reacción deseada. Preferiblemente, el enfriado es el suficiente para mantener la temperatura de reacción sin que aumente por encima de la temperatura de operación establecida.

Generalmente, se continúa la reacción de oxidación hasta que el flujo de oxígeno necesario para mantener la presión de reacción desciende hasta cero. La mezcla de reacción ya no consumirá más oxígeno y no se generará más calor. En este punto, se convierte sustancialmente todo el polisulfuro a tiosulfato cálcico y permanecen sin reaccionar únicamente cantidades menores de hidróxido cálcico y/o azufre, junto con cantidades menores de sulfito cálcico y/o sulfato cálcico que pueden estar presentes como impurezas asociadas con la reserva de alimentación de cal.

4. Filtración

Se transfiere el producto de tiosulfato cálcico al tanque de alimentación de filtro 70 a través del conducto 13. Se añade la cantidad necesaria de ácido y floculante a través del conducto 5 para obtener el pH de producto y las propiedades de filtración óptimos. El tratamiento produce una solución coloidal que se introduce en un filtro 80 a través de la bomba 62. El filtro 80 separa la solución de tiosulfato cálcico 6 del residuo 7 que se puede descartar y procesar a continuación. La solución de tiosulfato cálcico producto 6 es un líquido transparente, con concentraciones obtenibles de aproximadamente 20%.

Ejemplo 1

Apagado de cal, Escala Bench

Se colocan 157 gramos de agua en un reactor en agitación equipado con un termómetro y se cargan en el reactor 21 gramos de CaO comercial. Se agita la mezcla exotérmica durante 30-40 minutos para completar el apagado.

ES 2 293 171 T3

Ejemplo 2

Preparación de cal-azufre

- 5 Se cargan 24 gramos de azufre en la suspensión apagada en agitación preparada en el ejemplo 1. Se calienta la mezcla en agitación a 90°C. Se continúa calentando y agitando durante 3 horas hasta que reacciona completamente el azufre y se ha formado la suspensión espesa de cal-azufre.

10 Ejemplo 3

Preparación de tiosulfato cálcico

- 15 Se transfiere la suspensión espesa de cal-azufre preparada en el ejemplo 2 a un reactor en agitación con capacidad de presurización y equipado con una entrada y una salida para el purgado de aire y la introducción de oxígeno, un termómetro y un sistema de enfriado. Se aplica una agitación moderada a la mezcla para proporcionar una interfaz uniforme del líquido-gas sin formación de torbellino. Se purga el reactor con oxígeno y se presuriza a 108 a 205 kPa (10-15 psig) seguido de ventilación a 101 kPa (0,01 psig). Se calienta la mezcla a 55-75°C. Se introduce oxígeno en el reactor para iniciar la oxidación. Se mantiene la presión de oxidación del sistema a 4-8 atmósferas. Se continúa la oxidación hasta que deja de absorberse el oxígeno, lo que se manifiesta por la ausencia de un posterior descenso de la presión y elevación de calor.

Ejemplo 4

25 *Filtración*

- 30 Se ajusta cuidadosamente la solución preparada en el ejemplo 3 a un pH 7,5 a 8,5 en el tanque de filtración equipado con agitación y un electrodo de pH con ácido acético. Se añade auxiliar de filtración y 20-40 ppm de floculante, y se filtra la mezcla. El tiosulfato cálcico resultante producto es un líquido inodoro e incoloro. Se puede preparar una concentración cercana al 27% sin una pérdida significativa del producto a la descomposición de sólidos y sin concentrar el producto por evaporación.

- 35 En la memoria descriptiva anterior se han descrito los principios y los modos de realización y los modos de operación preferibles de la presente invención. La invención, que se pretende proteger aquí, sin embargo, no debe ser interpretada como limitada a las formas descritas en particular, ya que han de considerarse como ilustrativas en lugar de restrictivas. Las personas especializadas en la técnica podrán realizar variaciones y cambios sin por ello alejarse de la invención.

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar una solución de tiosulfato cálcico que comprende:

proporcionar una suspensión de hidróxido de calcio;

añadir azufre a la suspensión de hidróxido de calcio y hacer reaccionar el azufre con hidróxido de calcio para formar una mezcla de reacción;

enfriar la mezcla de reacción, si es necesario, a una temperatura adecuada para la oxidación;

añadir a la mezcla de reacción un oxidante y hacerlo reaccionar en condiciones suficientes para formar tiosulfato cálcico; y

recuperar la solución de tiosulfato cálcico.

2. El proceso de la reivindicación 1, que comprende además una etapa inicial de preparación de dicha suspensión de hidróxido cálcico por combinación de óxido de calcio y agua.

3. El proceso de la reivindicación 1, en el que la etapa de adición de azufre a la solución de hidróxido cálcico comprende además el calentamiento de la mezcla de reacción a una temperatura de al menos 70°C.

4. El proceso de la reivindicación 3, en el que se calienta la mezcla de reacción a una temperatura de al menos 90°C.

5. El proceso de la reivindicación 1, en el que se combinan el azufre e hidróxido de calcio a una relación molar de azufre a hidróxido de calcio comprendida entre 2:1 y 5:1.

6. El proceso de la reivindicación 5, en el que dicha relación molar de azufre a hidróxido de calcio está comprendida entre 3,6:1 y 4:1.

7. El proceso de la reivindicación 5, en el que dicha relación molar de azufre a hidróxido de calcio es 2:1.

8. El proceso de la reivindicación 1, en el que la reacción de oxidación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 55 y 75°C.

9. El proceso de la reivindicación 1, en el que la reacción de oxidación se lleva a cabo a una presión comprendida entre 108 a 205 kPa (10 a aproximadamente 15 psig).

10. Un proceso para preparar una solución de tiosulfato cálcico que comprende:

preparar una suspensión de hidróxido de calcio combinando óxido de calcio y agua;

añadir azufre a la suspensión espesa de hidróxido de calcio y hacer reaccionar el azufre y el hidróxido de calcio para formar una mezcla de reacción, en la que se añaden de 3,6 a 4 moles de azufre por mol de hidróxido de calcio;

enfriar la mezcla de reacción, si es necesario, a una temperatura adecuada para la oxidación;

añadir hidróxido de calcio adicional a la mezcla de reacción para que la relación molar de azufre a hidróxido de calcio se reduzca a 2:1;

añadir a la mezcla de reacción un oxidante y hacerlo reaccionar en condiciones suficientes para formar una suspensión que contienen tiosulfato cálcico;

añadir un ácido a la suspensión; y

añadir un floculante a la suspensión y recuperar dicha solución de tiosulfato cálcico.

11. El proceso de la reivindicación 10, en el que dicho hidróxido de calcio adicional se añade antes de la reacción con dicho oxidante.

12. El proceso de la reivindicación 10 en el que dicho hidróxido de calcio adicional se añade durante la reacción con dicho oxidante.

13. El proceso de la reivindicación 10 en el que la etapa de adición de azufre a la solución de hidróxido de calcio comprende además el calentamiento de la mezcla de reacción a una temperatura de al menos 55°C.

ES 2 293 171 T3

14. El proceso de la reivindicación 13, en el que se calienta la mezcla de reacción a una temperatura de al menos 75°C.

5 15. El proceso de la reivindicación 10 en el que se lleva a cabo la reacción de oxidación a una temperatura comprendida entre 55°C y 75°C.

16. El proceso de la reivindicación 10 en el que se lleva a cabo la reacción de oxidación a una presión comprendida entre 108 y 205 kPa (10 a aproximadamente 15 psig).

10 17. Un aparato contactor/reactor para la reacción de cal-azufre y un oxidante para preparar una solución de tiosulfato cálcico de acuerdo con el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, comprendiendo el aparato:

15 (i) una columna de burbujeo para proporcionar contacto entre las burbujas de gas y el líquido en un líquido/suspensión, teniendo la columna de burbujeo una porción superior y una porción inferior;

(ii) un agitador mecánico para dispersar las burbujas de gas dentro de la columna de burbujeo;

20 (iii) un eyector/educto venturi para expulsar el gas acumulado en la porción superior de la columna de burbujeo y educir el gas a través de un venturi, poniendo en contacto el venturi el gas con la porción en recirculación del líquido/suspensión espesa; y

25 (iv) un contactor de tubería/tubo en comunicación con el venturi para el contacto del gas y una porción en recirculación de la mezcla líquido/suspensión espesa y la vuelta de la mezcla a la porción inferior de la columna de burbujeo.

30

35

40

45

50

55

60

65

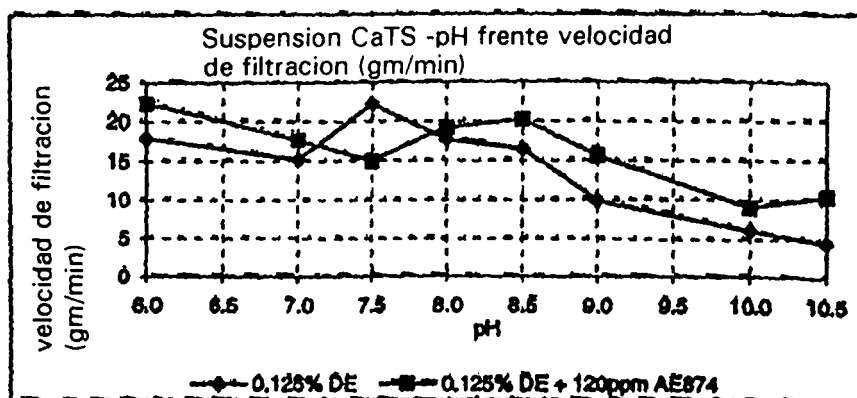


FIG. 1

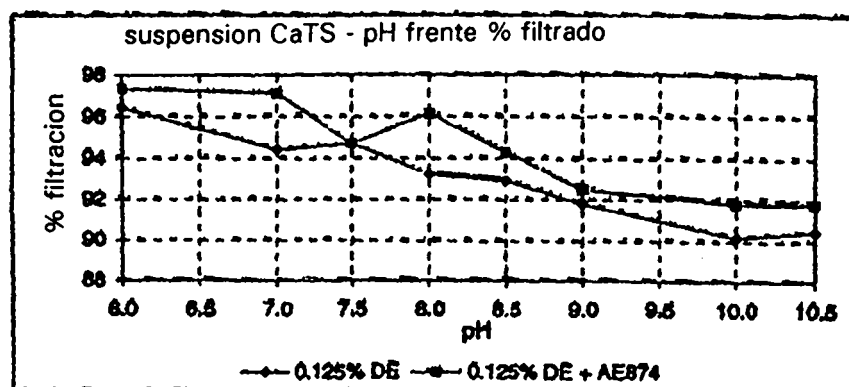


FIG. 2

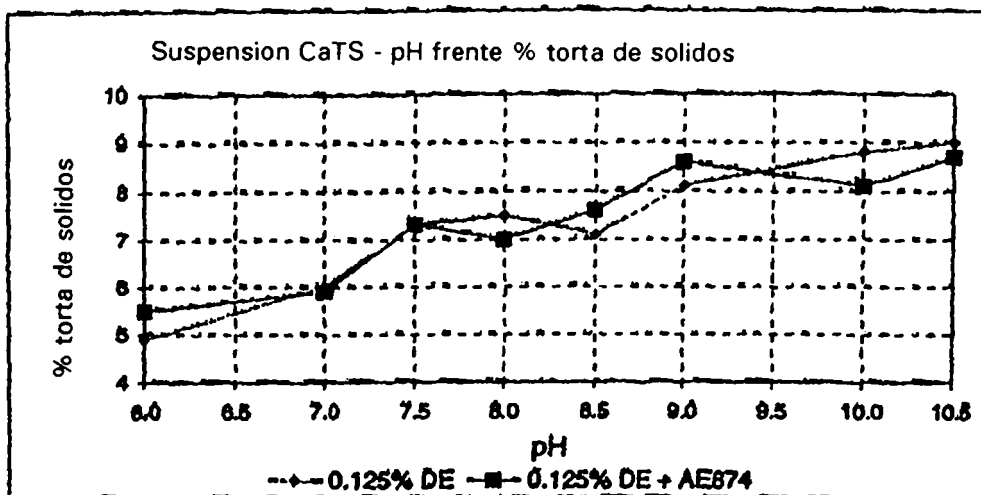


FIG. 3

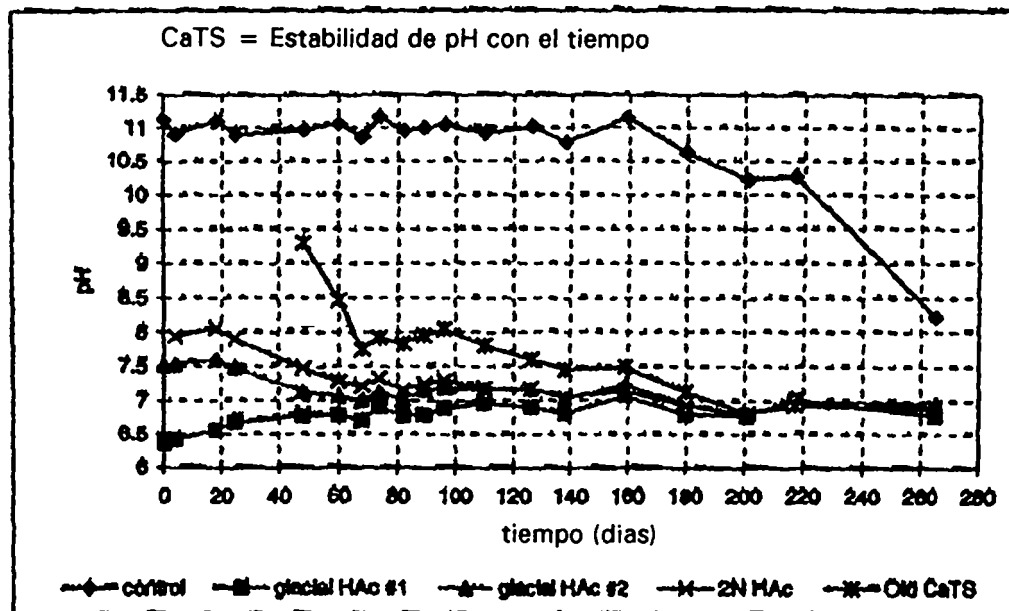


FIG. 4

VELOCIDAD DE OXIDACION DE CAL-
AZUFRE frente a PRESION

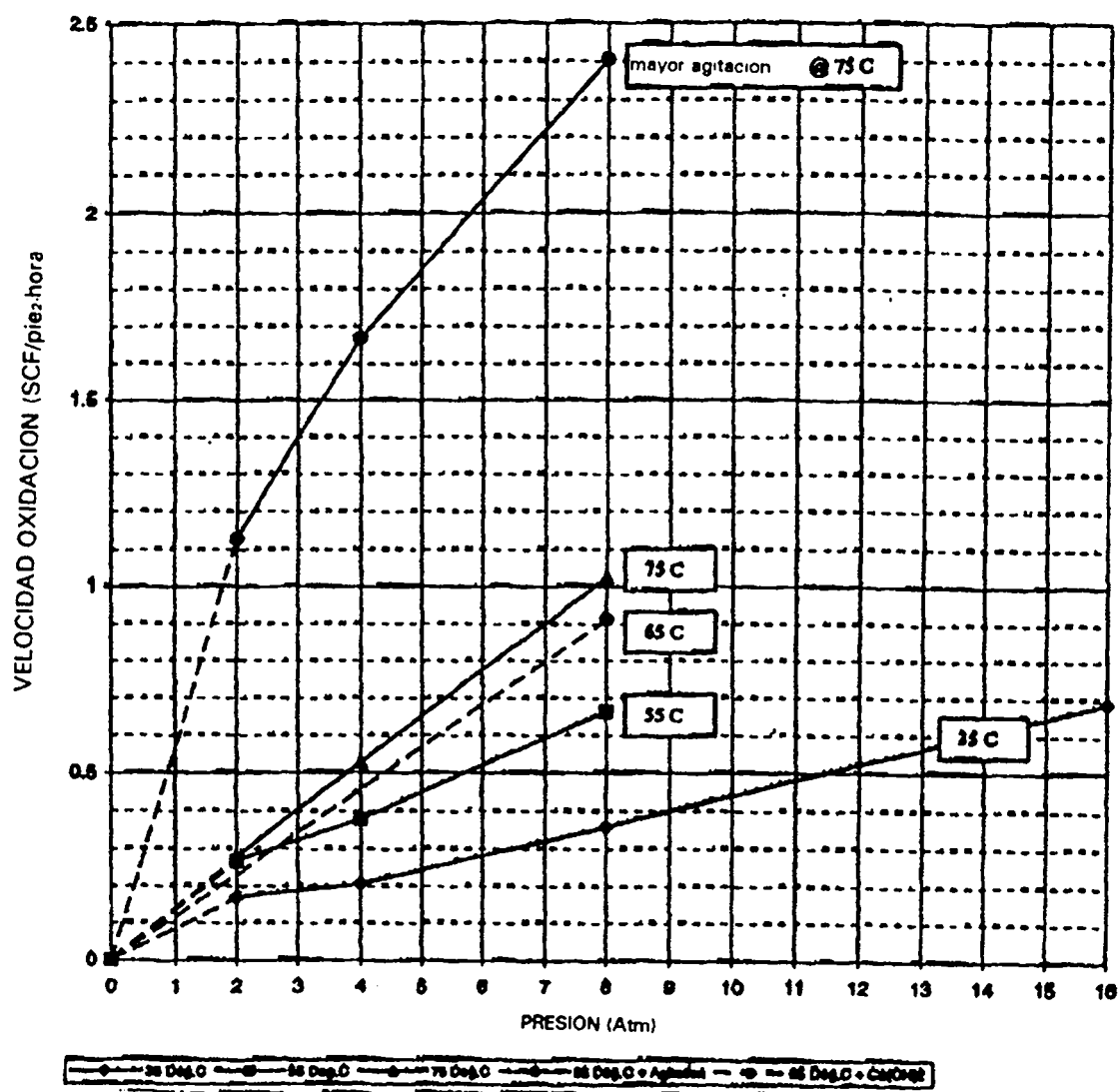


Fig. 5

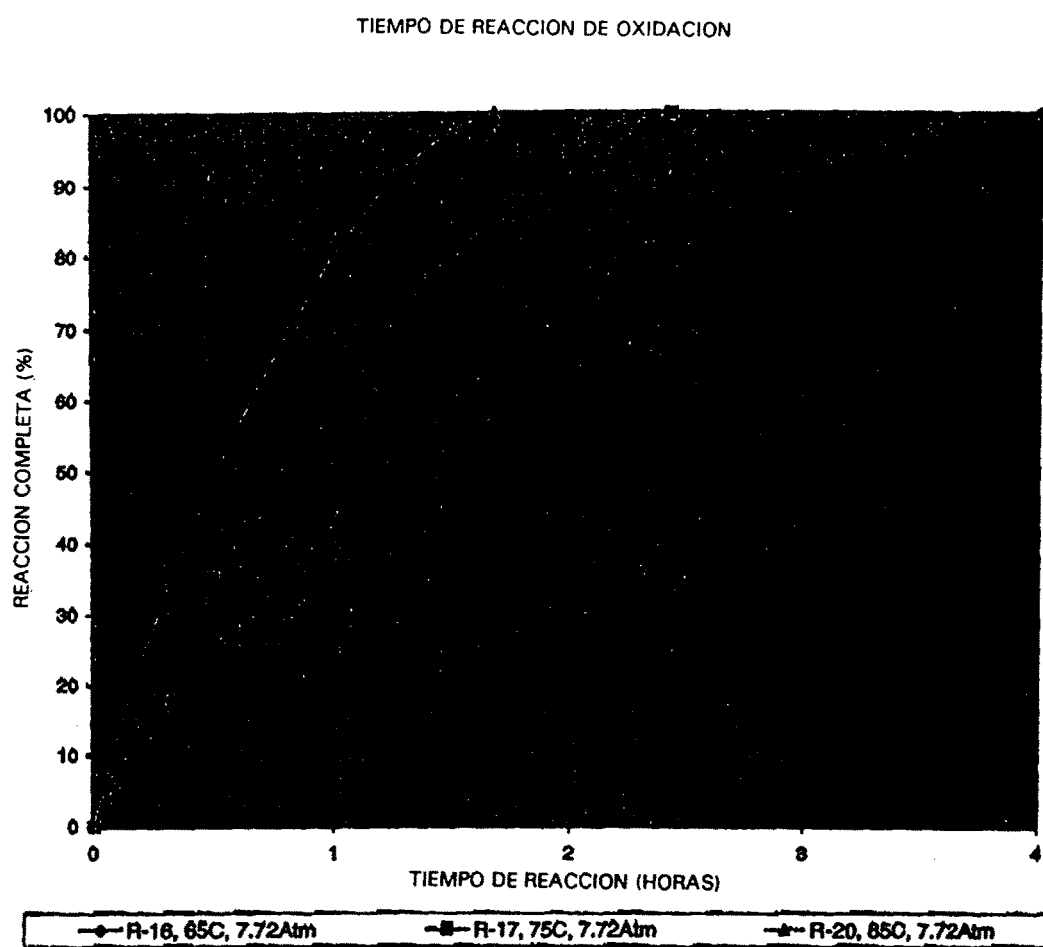


FIG. 6

VELOCIDAD OXIDACION DE CAL-AZUFRE
frente a TEMPERATURA

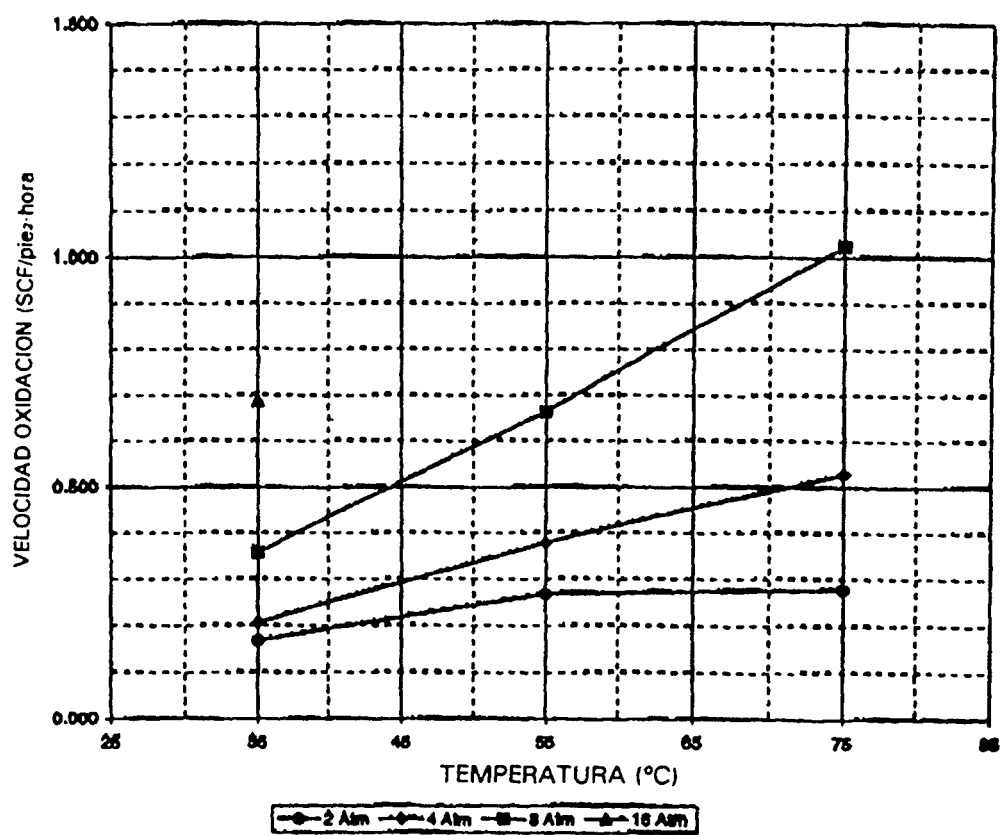


FIG. 7

