

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 388**

21 Número de solicitud: 201130638

51 Int. Cl.:

C01B 17/64 (2006.01)

B01D 53/50 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **20.04.2011**

30 Prioridad:
21.04.2010 US 12/764,843

43 Fecha de publicación de la solicitud: **27.03.2012**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
27.03.2012

71 Solicitante/s:
TESENDERLO KERLEY, INC.
2255 North 44th Street Suite 300
Phoenix, AZ 85008-3279, US

72 Inventor/es:
HOJJATIE, Michael Massoud;
FEINSTEIN, Yelena y
LOCKHART, Constance Lynn Frank

74 Agente/Representante:
Arias Sanz, Juan

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE DISOLUCIÓN LÍQUIDA DE TIOSULFATO DE CALCIO A PARTIR DE CAL, AZUFRE Y DIÓXIDO DE AZUFRE.**

57 Resumen:

Se describe un método discontinuo o semicontinuo eficaz de producción de tiosulfato de calcio ($\text{CaS}_{2}\text{O}_{3}$), que contiene bajo contenido en subproducto, de concentración relativa alta, a partir de cal, azufre o polisulfuro de calcio, y dióxido de azufre en condiciones de temperatura de reacción elevada. El producto es una emulsión de tiosulfato de calcio líquido y subproductos sólidos. En las condiciones de la técnica, incluyendo las razones molares de cal con respecto a azufre, la temperatura del procedimiento de reacción y las condiciones de reacción del dióxido de azufre, incluyendo la tasa y la duración, los subproductos se reducen hasta aproximadamente el 2% en peso.

ES 2 377 388 A1

DESCRIPCIÓN

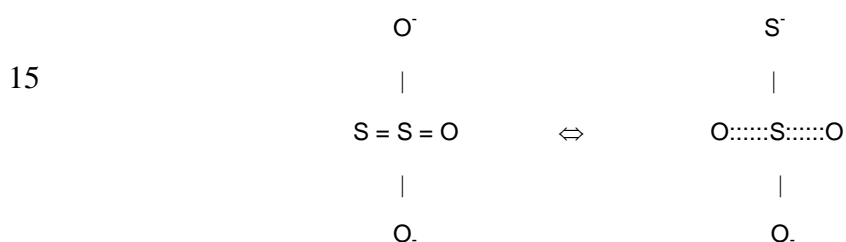
Procedimiento para la preparación de disolución líquida de tiosulfato de calcio a partir de cal, azufre y dióxido de azufre.

CAMPO DE LA INVENCION

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de tiosulfato de calcio, una disolución nutriente para plantas. Otro aspecto de la presente invención es la eliminación del dióxido de azufre que contamina el aire de las plantas industriales que lo producen, para convertir el dióxido de azufre en tiosulfato de calcio.

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA RELACIONADA

- 10 El ión tiosulfato, $S_2O_3^{2-}$, es un análogo estructural del ión SO_4^{2-} en el que un átomo de oxígeno está sustituido por un átomo de S. Sin embargo, 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 reductoras y sus capacidades complejantes.



- 20 Los tiosulfatos se usan en el curtido, fabricación de papel y de materiales textiles, desulfuración de gases de combustión, aditivos para cemento, decoloración, extinción de peróxido de hidrógeno y ozono, estabilizadores de recubrimientos, etc.

Debido a estas capacidades de formación de complejos con metales, los compuestos de tiosulfato se han usado en aplicaciones comerciales tales como aplicaciones de fotografía, tratamiento de residuos y tratamiento de agua.

- 25 Los tiosulfatos se oxidan fácilmente a tetratiónatos y sulfatos:



- 30 Debido a esta transformación, los tiosulfatos se usan como fertilizantes en combinaciones con cationes tales como amonio, potasio, magnesio y calcio. Los tiosulfatos de amonio, metales alcalinos y metales alcalinotérreos son solubles en agua. Las solubilidades en agua de los tiosulfatos disminuyen desde el tiosulfato de amonio hasta el de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, es decir, el tiosulfato de amonio tiene la mayor solubilidad en agua relativa y los tiosulfatos de metales alcalinotérreos tienen relativamente la menor.

- 35 El calcio es un nutriente para plantas esencial. La disponibilidad del calcio es esencial en la bioquímica de las plantas y, tal como se ha descubierto recientemente, mejora la eficacia como fertilizante nitrogenado de la urea aplicada en superficie. Esto no debe confundirse con el papel de enmiendas de suelo importante tales como la cal o el yeso con necesidad de calcio soluble por parte de cultivos de alto valor. Ambos son extremadamente importantes en la fertilidad del suelo y la nutrición de las plantas y se complementan entre sí.

- 40 El calcio se ha aplicado como agente foliar en huertos de manzanas como prevención para un problema fisiológico conocido como "manchas amargas" que puede producirse por deficiencia de calcio. El calcio también es importante para la patata, tomate, lechuga, zanahoria, alfalfa y otras producciones de frutas y verduras. Las plantas de tomate con deficiencia de calcio muestran infección grave por *Fusarium oxysporum*, el patógeno fúngico que produce podredumbre de corona y marchitamiento en tomates.

- 45 Aunque el calcio soluble debe obtenerse a partir de nitrato de calcio, cloruro de calcio y nitrato de calcio y amonio, debido a la presencia del anión NO_3^- o Cl^- , es deseable un contraión más respetuoso con el medio ambiente tal como el tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) en la aplicación de productos de fertilizante de calcio. El tiosulfato de calcio se denomina en el presente documento "CaTs". CaTs es una marca comercial registrada de Tessengerlo Kerley, Inc.

Aunque el tiosulfato de calcio se conoce desde hace muchos años y tiene muchas referencias en la bibliografía, no existen muchos métodos comerciales conocidos que empleen materiales de partida económicos para producir tiosulfato de calcio de alta pureza con baja cantidad de subproductos y con residuo sólido de sales de calcio insolubles que permitan la fácil separación del producto de tiosulfato de calcio.

“Cal-azufre” es una expresión usada comúnmente para una mezcla de tiosulfato de calcio y polisulfuro de calcio que resulta de la reacción de cal y azufre. P. Sivaprasad (patente india n.º 163510, mayo de 1987) describen la preparación de “cal-azufre” hirviendo lodo de azufre de una planta de ácido sulfúrico y cal.

5 La patente estadounidense n.º 4.976.937 (Lee) describe un método para la eliminación de dióxido de azufre de gases de combustión con inhibición de oxidación de sulfito. La presencia de una pequeña cantidad de tiosulfato, del 0,008 - 0,3% en peso, en el lavador de gases húmedo inhibe la oxidación del dióxido de azufre a sulfatos y por tanto proporciona un sistema de lavado de gases sin descamación para el yeso, es decir, que no da como resultado la acumulación de escamas de yeso. La patente '937 describe que una mezcla de tiosulfato de calcio y polisulfuro de calcio resulta de la reacción de cal y azufre emulsionado en el tanque de apagado de cal. Se mezcla con sulfitos y bisulfitos que se formaron originalmente en el lavador de gases húmedo en el tanque de recirculado. El tiosulfato de calcio se forma a partir de la reacción de polisulfuro, sulfitos y bisulfitos a 82°C - 88°C (180°F - 190°F) durante intervalos de 5 - 25 minutos. Sin embargo, la concentración de tiosulfato de calcio es de sólo el 0,3% en peso.

15 La patente estadounidense n.º 3.644.087 (Urban) da a conocer un procedimiento para la eliminación de dióxido de azufre (SO₂) de corrientes de gas que contienen SO₂ y oxígeno (O₂) mediante la conversión de SO₂ en el tiosulfato correspondiente, mientras se evita la acumulación de subproductos no deseados, por ejemplo, sulfatos, que se producen de otro modo debido a la reacción del oxígeno de la corriente de gas de entrada con el sulfito soluble en agua que se forma cuando se absorbe el SO₂ en la disolución de lavado de gases. El procedimiento de Urban implica añadir un agente reductor tal como sulfuro de hidrógeno, azufre finamente dividido o un polisulfuro de metal alcalinotérreo en la zona de lavado de gases, en el que la disolución de lavado de gases puede ser un hidróxido de metal alcalinotérreo soluble en agua. El hidróxido de calcio, que sólo es ligeramente soluble en agua, no se enumera como ejemplo para la disolución de lavado de gases. Esta patente no se refiere a la producción de tiosulfato de calcio.

25 El documento EPO 043869A1 (Lee) da a conocer un procedimiento para eliminar SO₂ de gases de combustión usando una suspensión acuosa de compuestos de metales alcalinotérreos, en el que se producen y se recirculan tiosulfatos para su uso en el procedimiento para inhibir la oxidación de sulfitos (que forma subproductos no deseados que producen acumulación). Lee habla de que la cal y el azufre emulsionado se hacen reaccionar para producir tiosulfato de calcio y polisulfuro de calcio. Una de las suspensiones preferidas de Lee de los compuestos de metales alcalinotérreos se forma a partir de una mezcla de hidróxido de calcio e hidróxido de magnesio. Lee no se refiere a la producción de tiosulfato de calcio para su recuperación como producto.

30 La patente estadounidense n.º 4.105.754 (Swaine, Jr.) describe la producción de tiosulfato de calcio mediante una reacción de metátesis de tiosulfato de amonio e hidróxido de calcio u óxido de calcio. Este enfoque requiere la eliminación constante de amoníaco mediante separación por aire por debajo del punto de ebullición de la mezcla y captura del gas. Además, no puede eliminarse todo el amoníaco mediante este procedimiento, y como resultado, el tiosulfato de calcio resultante tiende a tener un olor a amoníaco persistente y/o contaminación con amoníaco o tiosulfato de amonio.

35 La patente japonesa n.º 6.039 expedida en 1973 describe la preparación de tiosulfato de calcio y magnesio mediante el tratamiento del azufre y el sulfito correspondiente en una disolución alcalina. Sólo se obtienen altos rendimientos con el tiosulfato de magnesio. Esta patente también describía la formación de tiosulfato de calcio a partir de un proceso de intercambio de sales entre el tiosulfato de magnesio y el hidróxido de calcio.

40 La patente estadounidense n.º 4.156.656 (Dannenberg) describe la reacción de óxidos o hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos con azufre en medios acuosos a temperatura (200°C - 250°C) y presión (210 - 560 psig) elevadas para producir una disolución de hidrosulfuro.

45 La patente japonesa n.º 48.006.039 da a conocer un procedimiento para la fabricación de tiosulfato de calcio y de magnesio haciendo reaccionar sulfito de calcio y/o magnesio con azufre en una disolución alcalina. Sólo se obtiene alto rendimiento en la preparación de tiosulfato de magnesio, y la preparación de tiosulfato de calcio requiere una filtración difícil de una suspensión que contiene hidróxido de magnesio.

50 La patente española n.º 245,171 da a conocer el uso del proceso de intercambio de sales con tiosulfato de sodio y cloruro de calcio. El subproducto de este enfoque es una gran cantidad de cloruro de sodio que también contamina el tiosulfato de calcio resultante.

55 La patente rusa n.º 1.773.866 da a conocer una tecnología de intercambio iónico para la preparación de tiosulfato de calcio que implica poner en contacto disolución de cloruro de calcio con una resina de intercambio catiónico ácida fuerte en forma de H⁺, y descargar el calcio adsorbido con disolución de tiosulfato de sodio. El producto de tiosulfato de calcio formado de esta forma se contamina con cloruro de sodio, cloruro de calcio y tiosulfato de sodio.

La patente estadounidense n.º 7.572.317 (Choi) describe un método para lixiviar oro y otros metales preciosos usando azufre elemental para convertir los metales preciosos en su material de carga de metal sulfídico, y oxidando éste a alta presión y temperatura para formar sales de tiosulfato de los metales. El tiosulfato de calcio de los metales preciosos se formó mediante la adición de cal. El tiosulfato de metal precioso se convierte entonces en

cianuro de metal precioso y el metal se lixivia.

La patente estadounidense n.º 6.984.368 (Hojjatie) describe la producción de tiosulfato de calcio con alto rendimiento y con bajo contenido en subproductos sólidos a partir de la oxidación de polisulfuro de calcio a temperatura elevada. Sin embargo, la patente '368 no utiliza dióxido de azufre.

5 El dióxido de azufre es un compuesto contaminante del aire común que se forma debido a procesos de combustión y al quemado de combustibles fósiles que contienen azufre. Muchas industrias contribuyen a la emisión de dióxido de azufre en la atmósfera en los Estados Unidos. Las principales entre estas industrias son: centrales eléctricas (42%), carbón (4%), petróleo (17%), operaciones de refinería (5%), fusión de minerales (12%), procesamiento de coque (2%), y fabricación de ácido sulfúrico (2%). La concentración máxima permisible de dióxido de azufre (SO₂) en el aire es de aproximadamente 5 ppm. Sin embargo, el dióxido de azufre puede ser tóxico para la vegetación en concentraciones de aproximadamente 2 a 3 ppm y corrosivo para materiales hechos de metal.

Los métodos principales usados para limitar las emisiones de dióxido de azufre son (a) uso de combustibles con bajo contenido en azufre, (b) eliminación de azufre del combustible antes de la combustión, (c) eliminación del dióxido de azufre tras procesos de combustión química, y (d) modificación de procesos de combustión química.

15 Se han desarrollado numerosos métodos para eliminar el dióxido de azufre para procesos de combustión química que implican dióxido de azufre. A continuación se facilitan ejemplos de tales métodos: Absorción en dimetilsulfóxido (DMSO, patente estadounidense n.º 3.538.681), absorción en sales de carbonato de metales alcalinos fundidas tales como carbonato de litio, sodio y potasio a 1500°F - 2000°F (patente estadounidense n.º 3.671.185) y recuperación como sulfuro de hidrógeno, absorción en disolución de polifosfato de potasio para formar polisulfuro de potasio (patente estadounidense n.º 3.630.672), absorción en soda cáustica o cal hidratada para formar sulfato de sodio o sulfato de calcio residual (patente estadounidense n.º 3.640.053), absorción en sales tales como sales de formiato de amonio, sodio y potasio a 457°F para formar sulfuro de hidrógeno, dióxido de carbono y sales de carbonato de estos metales (patente estadounidense n.º 3.687.615), y recuperación como fertilizante de sulfato de amonio (patente estadounidense n.º 3.615.165).

25 **BREVE SUMARIO DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere a procedimientos para la producción de tiosulfato de calcio (1) haciendo reaccionar dióxido de azufre (SO₂) con azufre (S) y cal hidratada [es decir, hidróxido de calcio, Ca(OH)₂], o (2) haciendo reaccionar SO₂ con cal-azufre o polisulfuro de calcio. La invención se refiere además a las reacciones anteriores que se llevan a cabo en ciertas condiciones, para producir una disolución de tiosulfato de calcio que tiene una alta concentración y con baja cantidad de formación de subproducto.

Pueden prepararse disoluciones líquidas que contienen altas concentraciones de tiosulfato de calcio según la presente invención, que sólo tienen cantidades mínimas de subproductos sólidos y azufre sin reaccionar en forma de una reacción discontinua, o a través de un proceso de reacción semicontinuo. La invención implica el uso de condiciones específicas para la reacción, por ejemplo el uso de ciertas razones molares de los materiales de partida, tiempo y temperatura de reacción, lo que reduce la formación de subproducto de sulfato de calcio no deseado y produce CaTs a alta concentración y alto nivel de pureza.

En una realización de la invención, se introduce suspensión de hidróxido de calcio en el reactor de proceso, se añade azufre elemental a esta suspensión, y se calienta la mezcla mientras se agita. La mezcla se lleva a una temperatura adecuada para la reacción con gas de dióxido de azufre en condiciones suficientes para producir tiosulfato de calcio.

En otra realización de la invención, se proporciona un aparato de contactor/reactor para hacer reaccionar dióxido de azufre con una suspensión, en el que la suspensión es una suspensión de CaO, una suspensión de Ca(OH)₂, o una suspensión de cal-azufre, para preparar una disolución de tiosulfato de calcio. Si la suspensión mencionada anteriormente es una suspensión de CaO o Ca(OH)₂, entonces se añade azufre a la suspensión. El aparato comprende (i) una columna de burbujas para proporcionar contacto entre las burbujas de gas de dióxido de azufre y el líquido/suspensión; (ii) un agitador mecánico para dispersar las burbujas de gas dentro de la columna de burbujas; (iii) un dispositivo de Venturi, que tiene un eyector/educto para expulsar el gas acumulado en la parte superior de la columna de burbujas y emitir el gas a través de un dispositivo de Venturi, en el que el dispositivo de Venturi pone en contacto el gas con una parte recirculada del líquido/suspensión; y (iv) un contactor de tubería/tubo en contacto con el dispositivo de Venturi para poner en contacto el gas y una parte recirculada de la mezcla de líquido/suspensión y devolver la mezcla a la parte inferior de la columna de burbujas.

La presente invención puede usar dióxido de azufre que se obtiene como subproducto de operaciones industriales tales como minería, procesamiento de coque, refinerías de petróleo y gas y centrales eléctricas. Por ejemplo, el dióxido de azufre usado en la presente invención puede obtenerse a través de recuperación a partir de la incineración de gases que portan azufre de refinerías de petróleo.

Todavía en otro aspecto de la invención, se diseña un enfoque semicontinuo para la eliminación de gas de desecho de dióxido de azufre procedente de unidades de procesamiento químico, centrales eléctricas e industrias

de minería, y el uso de ese dióxido de azufre en un procedimiento para producir producto de tiosulfato de calcio líquido en alta concentración. En una realización específica, el dióxido de azufre se elimina de manera continua y se usa inmediatamente en un procedimiento tal como se describe en el presente documento, para producir el producto de tiosulfato de calcio.

5 **BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

La presente invención se describirá ahora en más detalle con referencia a las realizaciones preferidas de la invención, facilitadas a modo de ejemplos, e ilustradas en los dibujos adjuntos en los que:

La figura 1 es una ilustración gráfica de la cinética del procedimiento para la preparación de tiosulfato de calcio a partir de una suspensión de polisulfuro de calcio y dióxido de azufre como función del pH frente al tiempo.

10 La figura 2 es una ilustración gráfica del control del procedimiento de la preparación de disolución de tiosulfato de calcio.

La figura 3 es una ilustración gráfica del diagrama de flujo del procedimiento para la preparación de tiosulfato de calcio.

15 La figura 4 es un diagrama de flujo del procedimiento, que incluye una ilustración esquemática de un contactor/reactor, según una realización preferida de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

20 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar tiosulfato de calcio haciendo reaccionar dióxido de azufre con una suspensión de hidróxido de calcio, cal-azufre o polisulfuro de calcio. Más específicamente, la invención se refiere a un procedimiento para preparar tiosulfato de calcio utilizando reactivos y condiciones y parámetros de reacción particulares. La presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de tiosulfato de calcio concentrado, de alta pureza. El tiosulfato de calcio producido según esta invención no requiere concentración adicional mediante evaporación u otros medios, y es útil como nutriente en agricultura.

25 La producción de tiosulfato de calcio según la invención se lleva a cabo en un único recipiente de reacción o, alternativamente, en una serie de recipientes de reacción y tanques de retención para facilitar una reacción semicontinua. El procedimiento de la invención incluye una serie de etapas del procedimiento, que pueden implementarse en el equipo diseñado para proporcionar las condiciones de procedimiento deseadas.

30 Las etapas del procedimiento pueden producirse en un único recipiente de reacción con el equipo auxiliar apropiado (bombas, tuberías, válvulas, intercambiadores de calor, filtros, controles, etc.) para producir un único lote a la vez. Alternativamente, las etapas del procedimiento pueden llevarse a cabo en una serie de recipientes de reacción y tanques de retención para facilitar una disposición de producción semicontinua.

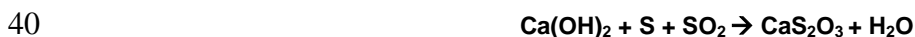
35 Ventajosamente, en el presente documento se describe un procedimiento mediante el cual puede prepararse tiosulfato de calcio a partir de materiales de partida económicos, tales como cal (óxido de calcio, CaO) y azufre. Una ventaja adicional es que la invención proporciona una forma de utilizar dióxido de azufre recuperado de gas de combustión (gas residual o de desecho) procedente de centrales eléctricas, industria de minería u otras industrias, para obtener el tiosulfato de calcio nutriente para plantas no peligroso.

Las siguientes ecuaciones ilustran procedimientos alternativos para obtener CaTs según la invención.

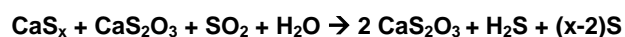
Usando cal (óxido de calcio, CaO) como fuente de calcio:



Usando cal hidratada (hidróxido de calcio, Ca(OH)₂) como fuente de calcio:



Usando cal-azufre (mezcla de polisulfuros de calcio, CaS_x, y tiosulfato de calcio, CaS₂O₃) como fuente de calcio:



Usando polisulfuro de calcio (CaS_x) como fuente de calcio:



El procedimiento de la invención puede llevarse a cabo según las siguientes condiciones y parámetros de reacción preferidos.

Si se usa o bien cal (CaO) o bien cal hidratada [Ca(OH)₂] como fuente de calcio, se proporciona en primer

lugar una suspensión de la cal o cal hidratada en agua, y luego se añade azufre a la suspensión. La cal debe convertirse en cal hidratada mediante apagado, es decir mezclando con agua. O bien se usa una suspensión de cal hidratada preexistente, o bien se forma una suspensión mezclando cal con agua para formar cal hidratada. En una realización preferida, la cal es pura en de aproximadamente el 96% a aproximadamente el 99%.

5 Preferiblemente, se calienta la mezcla de azufre y la suspensión. En una realización preferida, se calienta hasta al menos aproximadamente 70°C (aproximadamente 158°F). Más preferiblemente, se calienta hasta una temperatura en el intervalo de aproximadamente 85°C a aproximadamente 99°C (aproximadamente 185°F - 210°F). Incluso más preferiblemente, se calienta hasta una temperatura en el intervalo de aproximadamente 90°C a aproximadamente 92°C (aproximadamente 195°F - 198°F).

10 El azufre se combina preferiblemente con el hidróxido de calcio a una razón molar de azufre con respecto a hidróxido de calcio de aproximadamente 1 : 1 a aproximadamente 6 : 1. Más preferiblemente, la razón molar es de aproximadamente 3,5 : 1 a aproximadamente 6 : 1. Todavía más preferiblemente, la razón molar es de aproximadamente 3,4 : 1 a aproximadamente 3,8 : 1. Incluso más preferiblemente, la razón es de aproximadamente 3,6 : 1.

15 En una realización preferida, la razón molar de azufre con respecto a hidróxido de calcio con respecto a agua es de al menos aproximadamente 2 : 6 : 30.

En otra realización preferida, la razón molar de azufre con respecto a hidróxido de calcio con respecto a agua es de aproximadamente 3,6 a aproximadamente 4,9 : 1 : 25,5.

20 Todavía en aún otra realización preferida, la razón molar de azufre con respecto a hidróxido de calcio con respecto a agua es de aproximadamente 3,6 : 1 : 25,5.

Si la razón de azufre con respecto a hidróxido de calcio con respecto a agua usada es de aproximadamente 3,6 : 1 : 25,5, entonces la reacción tarda 2 - 6 horas en completarse.

25 Entonces se añade dióxido de azufre a la suspensión, que ahora contiene polisulfuros de calcio como resultado de la reacción de hidróxido de calcio y azufre. Antes de la adición dióxido de azufre, la suspensión de mezcla de reacción de polisulfuro de calcio normalmente requerirá enfriamiento. El enfriamiento puede ser mediante enfriamiento externo u otros medios conocidos por un experto en la técnica. El enfriamiento se usa para evitar la descomposición del tiosulfato de calcio que se ha formado y para evitar la pérdida de dióxido de azufre debida a evaporación o ebullición. En una realización preferida, la mezcla de reacción de polisulfuro de calcio se enfría hasta una temperatura de aproximadamente 55°C a aproximadamente 75°C (aproximadamente 131°C - 167°C) antes de la adición de dióxido de azufre.

30 La mezcla de reacción puede someterse de manera óptima a enfriamiento adicional durante y/o tras la adición del dióxido de azufre para mantener la temperatura de la mezcla de reacción por debajo de una cierta temperatura, para evitar la descomposición del tiosulfato de calcio formado y para evitar la pérdida de dióxido de azufre por ebullición. Por ejemplo, cuando se añade el dióxido de azufre, es preferible mantener la temperatura de la mezcla de reacción a de aproximadamente 82°C a aproximadamente 95°C (aproximadamente 180°F - 203°F). Todavía más preferiblemente, la mezcla de reacción se mantiene a de aproximadamente 85°C a aproximadamente 88°C (aproximadamente 185°F - 190°F).

35 Preferiblemente, cuando se añade el dióxido de azufre, se ajusta el pH hasta aproximadamente 3 - 6, o todavía más preferiblemente hasta aproximadamente 3,5 - 4.

40 En la práctica preferida de la invención, sólo se forman cantidades minoritarias de subproductos. Estos subproductos residuales generados durante la producción de cal-azufre y la reacción posterior con dióxido de azufre normalmente contienen sulfito de calcio, sulfato de calcio, y azufre elemental. Si están presentes óxidos metálicos en el material de partida de cal (óxido de calcio), también podrían estar presentes algunos sulfuros metálicos una vez completada la reacción. El óxido de calcio de pureza superior normalmente contiene cantidades menores de óxidos metálicos. Impurezas de carbonato de calcio y de sílice pueden acompañar al óxido de calcio de calidad comercial.

45 Estas impurezas normalmente constituyen menos del 2% en peso de la disolución final de tiosulfato de calcio cuando se utiliza óxido de calcio de alta calidad y se controlan adecuadamente las condiciones de formulación y reacción. Por tanto, una realización preferida de la invención usa una cal de alta calidad como material de partida.

50 Los subproductos de reacción residuales, las impurezas del material de partida y los materiales de partida sin reaccionar en la disolución de tiosulfato de calcio pueden formar materia de subproducto particulada sólida, que preferiblemente se elimina por filtración con el fin de proporcionar una disolución de producto de tiosulfato de calcio libre de sólidos, transparente. Los materiales particulados, tales como sulfato de calcio, sulfito de calcio, carbonato de calcio, sulfuros metálicos, azufre elemental, e impurezas de silicato pueden filtrarse de manera más eficaz ajustando el pH y eligiendo un agente floculante apropiado.

55 La invención incluye una serie de etapas del procedimiento, que pueden implementarse en equipo diseñado para proporcionar las condiciones deseadas del procedimiento. Las etapas del procedimiento pueden producirse en

un único recipiente de reacción con el equipo auxiliar apropiado (bombas, tuberías, válvulas, intercambiadores de calor, filtros, controles, etc.) para producir un único lote a la vez. Las etapas del procedimiento pueden llevarse a cabo alternativamente en una serie de tanques de reacción con agitación continua (CSRT) con equipo auxiliar apropiado para facilitar una disposición de producción continua.

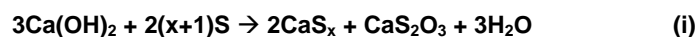
5 Las etapas del procedimiento para la producción discontinua podrían subdividirse en tres secciones: apagado de cal, reacción, y filtración.

Las etapas del procedimiento para la producción semicontinua consisten en ciclos repetibles. Cada ciclo consiste preferiblemente en dos etapas tal como se describe en el presente documento.

10 Tal como se describe en el presente documento, la presente invención utiliza una serie de reacciones entre cal o cal apagada, azufre, y dióxido de azufre (o entre cal-azufre o polisulfuro de calcio y dióxido de azufre) usando condiciones de reacción tal como se describe en el presente documento, tales como material de partida, razones molares, temperatura, pH control, tiempo de reacción, y configuración del equipo, para producir tiosulfato de calcio concentrado y de alta pureza sin necesidad adicional de concentración por evaporación. Ventajosamente, puede prepararse el tiosulfato de calcio según la invención a partir de materiales de partida económicos, tales como cal y azufre, así como dióxido de azufre, un gas peligroso para el medio ambiente que a menudo está presente en los gases de combustión industriales.

15 En una realización de la invención, se usan cambios de color en la mezcla de reacción para observar el progreso de la reacción. Por ejemplo, cal-azufre y polisulfuro normalmente se colorean de color rojo intenso y cuando reaccionan con dióxido de azufre, la mezcla de reacción se vuelve de un color amarillento, y luego de un color gris verdoso. El color gris verdoso indica que se ha logrado el producto de tiosulfato de calcio en alta concentración.

20 A continuación se describe la preparación de tiosulfato de calcio según una realización de la invención, en la que se usa cal hidratada como fuente de calcio.



25 (por ejemplo, si $x = 4$: $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 10\text{S} \rightarrow 2\text{CaS}_4 + \text{CaS}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$)

(razón molar S:Ca(OH)₂ ~ 3,3 : 1)



30 La reacción (i) describe una forma de obtener polisulfuro de calcio con un contenido relativamente bajo de tiosulfato de calcio. La adición de la reacción (ii) proporciona uno de los procedimientos según la invención, para obtener tiosulfato de calcio a partir de dióxido de azufre y cal-azufre (siendo cal-azufre una mezcla de polisulfuro de calcio y tiosulfato de calcio).

35 A continuación se facilita un ejemplo que ilustra la producción de CaTs según el procedimiento mencionado anteriormente. Se realizaron experimentos de laboratorio en matraces de tres o cuatro cuellos (el volumen varió desde 500 ml hasta 3 l), equipados con un agitador mecánico, sonda de pH y termómetro. Se equipó el matraz con una trampa de KOH o soda cáustica (NaOH) como lavador de gases para capturar los gases expulsados. Se proporcionó calentamiento mediante un manto calefactor. La fuente de SO₂ fue SO₂ al 100% licuado, comprimido.

Materiales de partida: 41,7 g de Ca(OH)₂, 36,1 g de S (S:Ca(OH)₂ razón molar = 2:1), y 200 g de H₂O.

Etapas (i): la concentración máxima esperada de Ca = 8,1% en peso; duración de la reacción = 120 min., temperatura = 80°C - 90°C (176°F - 194°F). La disminución observada de pH fue de desde 12,6 hasta 9,0.

40 Resultados intermedios: 3,96% en peso de Ca, pH 11,5, SG - 1,24, (referidos todos a la disolución de cal-azufre).

45 Etapas (ii): duración = 90 minutos, intervalo de temperatura = 30°C - 40°C (86°F - 104°F) (el burbujeo de SO₂ comenzó cuando la disolución se enfrió hasta 104°F). El producto final fue una disolución de color ámbar-amarillo, peso específico = 1,32, pH = 11,0, C_{Ca} mediante valoración con EDTA = 7,0% en peso, C_{CaTs} mediante valoración con yodo = 21,8% en peso (C_{Ca} recalculado = 5,7% en peso; el resto del calcio estaba en forma de polisulfuro de calcio). Los sólidos fueron de color gris verdoso y comprendieron el 22% en peso del peso total del producto final. Los sólidos contenían el 18% en peso de CaTs.

Todavía otra realización implica la preparación de tiosulfato de calcio usando también cal hidratada, pero a través de la reacción directa siguiente de una etapa:



Como se deduce de la ecuación anterior, la razón molar de Ca(OH)₂:S debe ser 1:1. El burbujeo de SO₂

comenzó en cuanto la temperatura de la suspensión de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mezclada con azufre, alcanzó 180-190°F. Se requirieron cuatro horas de burbujeo de SO_2 para hacer descender el pH de la suspensión hasta 5,8 desde pH 11,5.

5 El producto final: ensayo = 12,25% en peso de CaTs mediante la valoración con EDTA, SG = 1,12, pH = 8,6. Los sólidos, que resultan de la filtración a vacío, comprendieron el 31,4% del peso total del producto final, que pareció ser inusualmente alto. Los inventores determinaron que la formación de CaSO_3 resultó de la reacción entre $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y SO_2 . Por tanto, preferiblemente, si hay algún $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sin reaccionar al final de la preparación de cal-azufre, todos los sólidos deben eliminarse de la zona de reacción antes de hacer reaccionar la disolución de cal-azufre con dióxido de azufre, para evitar la producción de CaSO_3 . En caso contrario, la cantidad de sólidos finales aumentará mediante el subproducto de CaSO_3 (es decir, la pureza de CaTs disminuirá, debido a la presencia de CaSO_3).

10 Todavía otra realización de la invención implica la preparación de tiosulfato de calcio haciendo reaccionar polisulfuro de calcio con dióxido de azufre, tal como se muestra en la reacción siguiente:



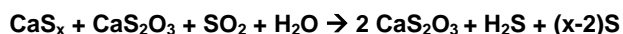
15 La descripción química de este enfoque es idéntica a la de la reacción (ii). La diferencia está en la fuente de CaS_x y en su composición. Tal como se mostró anteriormente, el procedimiento de preparación de tiosulfato de calcio a partir de disolución de cal-azufre consiste en dos etapas (i) y (ii). Si se usa polisulfuro de calcio (CaS_x) relativamente puro como material de partida tal como se propone en la reacción (iv) anterior, en lugar de cal-azufre, se reduce significativamente la tendencia a formar subproductos.

20 Se realizaron tres variaciones de este procedimiento. Los materiales de partida $\text{CaS}_{4,5}$ ($C_{\text{Ca}} = 9,66\%$ en peso, SG = 1,48) se usaron como material de partida. El producto contenía aproximadamente el 25% en peso de tiosulfato de calcio pero el rendimiento fue de aproximadamente el 25%. En el siguiente experimento, el polisulfuro de calcio se diluyó hasta contener aproximadamente el 7% en peso de Ca. El producto contenía el 28% en peso de sulfato de calcio y el rendimiento fue del 34%. En el tercer experimento se usó polisulfuro de calcio sin diluir (9,66% en peso de Ca) pero se añadió algo de tiosulfato de calcio (aproximadamente el 5% en peso) con la esperanza de que la presencia de tiosulfato de calcio aceleraría el procedimiento. El producto contenía el 25% en peso de tiosulfato de calcio y el rendimiento fue del 49%.

25 En la figura 1 se muestra la cinética de estos tres experimentos como función del pH frente al tiempo de reacción. Estos gráficos consisten en dos partes, línea recta y brusca disminución de pH. La transición desde la línea recta hasta la disminución del pH corresponde a los valores de pH de 7,5-8,0. El pH pareció ser el factor de monitorización más objetivo y se usó como parámetro de control para el punto final del procedimiento.

30 Un ejemplo de una realización preferida de la invención implica la preparación de tiosulfato de calcio a partir de disolución de cal-azufre.

35 A continuación se enumeran las características generales del procedimiento de preparación de tiosulfato de calcio a partir de una disolución de cal-azufre, haciendo reaccionar la disolución de cal-azufre con dióxido de azufre, tal como se muestra en la reacción siguiente:



1. La concentración calculada de calcio de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ al comienzo de la etapa (i) fue del 8,1% en peso.
2. La razón molar de S : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fue de 2 : 1.
3. La temperatura de la reacción durante la etapa (i) fue de alrededor de (aproximadamente) 80°C (176°F) +/- 2°C.
- 40 4. La duración de la reacción de la etapa (i) fue variable (por ejemplo, 120 y 153 min.), 2,5 h de promedio, pero cuanto más larga es la etapa (i), mayor es C_{Ca} en la disolución de cal-azufre (tabla 1, más adelante). La duración promedio del procedimiento completo fue de 3,5-4,0 h.
5. El pH fue un parámetro de control del procedimiento.

45 En la figura 1 se muestran las curvas cinéticas, el pH frente al tiempo. Ésta muestra que durante la etapa (i), el pH de la suspensión se redujo gradualmente hasta 9,7. La etapa (ii) correspondió a una amplia línea recta que precedió a una rápida disminución del pH que se produjo en menos de 10 minutos.

6. El pH también fue un factor de monitorización para determinar el punto final del burbujeo de SO_2 . El burbujeo se detuvo cuando el pH de la suspensión alcanzó 3,8 – 4,0.
7. Además del pH, el color de la suspensión fue otro parámetro de control del procedimiento.

50 Durante la etapa (i), el color de la mezcla de reacción cambió desde el blanquecino inicial hasta el amarillo pálido, luego hasta un amarillo intenso, y finalmente hasta el amarillo parduzco. Esto se interpretó como la

acumulación de polisulfuro de calcio. Durante la etapa (ii), el color amarillo parduzco se convirtió de nuevo en amarillo y permaneció casi sin cambios, junto con un pH estabilizado. La disminución repentina de pH estuvo acompañada con un rápido cambio de color; la intensidad del amarillo desapareció poco a poco y finalmente la disolución fue de color gris blanquecino.

5 La concentración máxima de calcio (C_{Ca}) en la disolución de cal-azufre al final de la etapa (i) fue del 4,82% en peso. La concentración de tiosulfato de calcio (C_{CaTs}) en la disolución final fue del 21,8-25,4% en peso y la concentración de polisulfuro de calcio (C_{CaPS} , como CaS_2) fue inferior al 3,7% en peso (el burbujeo de SO_2 posterior se prolongó para disminuir el pH hasta 3,8 – 4,0). $SG < 1,38$, $pH = 10 - 11$. Los sólidos constituyeron hasta el 14% en peso. Los sólidos contenían aproximadamente el 17% en peso de tiosulfato de calcio. En la tabla 1 se muestran los datos cinéticos de la etapa (i).

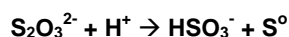
Tabla 1. Cinética del procedimiento para la preparación de cal-azufre

Tiempo, min.	7	40	70	87	96	128	153
SG	1,08	1,08	1,08	1,11	1,14	1,22	1,26
C_{Ca} , % en peso	0,12	0,22	0,74	1,4	1,82	3,57	4,82

15 Tal como se mencionó anteriormente, los inventores determinaron que el pH es uno de los factores en la monitorización de la reacción. Se encontró que si se permitía que el pH disminuyera lo máximo posible, pero todavía estaba por encima del valor crítico (el pH crítico es de aproximadamente 4, o más precisamente a pH 3,8 - 4, más por debajo del cual se descompone el tiosulfato de calcio), podría obtenerse la disolución parcial de $CaSO_3$ (CaS y $CaSO_4$ si lo hay), y como resultado podría obtenerse una reducción adicional de la cantidad de sólidos. Los inventores determinaron que el dióxido de azufre debe purgarse en la disolución hasta que el pH disminuya hasta de aproximadamente 3,8 a aproximadamente 4,0.

20 Los inventores también determinaron que la pureza de la cal también es otro factor en la reducción de la cantidad de subproductos sólidos. Determinaron que el uso de cal de pureza superior daba como resultado una cantidad reducida de subproductos sólidos. Preferiblemente, la cal es pura en de aproximadamente el 96% a aproximadamente el 99%. La cantidad de sólidos como subproducto disminuyó hasta el 6% en peso del producto total con cal de pureza superior. El tiempo de reacción también disminuyó cuando se usó cal de pureza superior.

25 Los inventores también determinaron qué pH se necesitaba para impedir la descomposición del tiosulfato de calcio en el medio ácido según la ecuación:



Estudios de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) demostraron que incluso a pH 4, el producto es todavía tiosulfato de calcio y no bisulfito de calcio.

30 La disolución de tiosulfato de calcio también puede distinguirse de la disolución de $Ca(HSO_3)_2$. El tiosulfato de calcio es una disolución incolora, a veces turbia y prácticamente inodora. $Ca(HSO_3)_2$ es amarilla con el fuerte olor del SO_2 típico de las disoluciones de bisulfito.

Los parámetros preferidos del procedimiento según la invención son los siguientes:

35 **Razón molar de S:Ca(OH)₂.** Los inventores determinaron las razones molares preferidas de S:Ca(OH)₂ para el procedimiento, en correlación con la duración del procedimiento y la cantidad de sólidos producidos, de la siguiente forma:

- Cuanto mayor es la razón molar, menor es el tiempo de reacción requerido (el logro del punto final de C_{Ca} , aproximadamente el 6,5% en peso de Ca, se correlaciona con el 24,7% en peso de tiosulfato de calcio);
- la razón molar 5:1 dio como resultado la concentración máxima de calcio:
40 $C_{Ca} = 6,94\%$ en peso (concentración de tiosulfato de calcio equivalente recalculada = 26,4% en peso);
- La razón molar 4:1 dio como resultado la cantidad mínima de sólidos restantes y todavía una C_{Ca} satisfactoria = 6,60% en peso (la concentración de tiosulfato de calcio prevista fue del 25,1% en peso).

45 Se eligió una pureza de cal del 99% para la optimización de la razón molar de S:Ca(OH)₂ para excluir la formación de sólidos debido a las impurezas asociadas con una menor cantidad de cal. Las cantidades de $Ca(OH)_2$ y H_2O fueron constantes en todos los experimentos (42,56 g de $Ca(OH)_2$ y 263,34 g de H_2O). La cantidad de azufre fue variable. Las condiciones del experimento fueron las siguientes:

- temperatura: aproximadamente 96°C - 99°C (205°F - 210°F) (cerca del punto de ebullición);
- duración: 40 min, una vez que la temperatura alcanzó 200°F;
- filtración a vacío inmediata del producto final caliente;
- pesada de sólidos inmediatamente tras la filtración, sin secado por aire.

5 La optimización de la razón molar se consideró mediante los parámetros siguientes:

1. Cantidad relativa de sólidos (%) en relación con la cantidad total de producto final de cal-azufre (una suma del peso de la disolución de cal-azufre filtrada y sólidos). No se incluyó la pérdida.
2. Concentración de calcio en la disolución de cal-azufre (% en peso).
3. Recuperación de calcio (%) como la cantidad total de calcio en la disolución de cal-azufre, en relación con la cantidad de calcio en el material de partida de cal. El cálculo se basó en el 100% de Ca(OH)_2 %.

10

Los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Optimización de la razón molar de S:Ca(OH)₂.

n.º	Razón molar de S:Ca(OH) ₂	Cantidad relativa de sólidos, %	C _{Ca} en la disolución de cal-azufre, % en peso	Recuperación de Ca, %	Pérdida, g
1	1,00	10,9	2,66	31,7	16,0
2	1,92	6,5	4,36	58,0	13,7
3	2,87	3,1	5,71	82,5	15,7
4	3,00	2,7	5,83	86,3	11,0
5	3,20	1,7	6,17	91,6	17,1
6	3,40	1,3	6,22	95,9	9,2
7	3,45	1,5	6,50	97,3	19,8
8	3,60	0,5	6,46	100,0	8,1
9	3,80	0	6,59	100,0	9,1
10	3,83	0,1	6,73	100,0	16,4
11	4,02	0,5	6,57	100,0	14,5
12	4,02	0,2	6,50	100,0	18,3
13	5,00	6,0	6,70	100,0	17,0

15

Los inventores determinaron que la **razón molar de S:Ca(OH)₂** es de 3,6 a 3,8 : 1 (tabla 2). Esto dio como resultado la cantidad mínima de sólidos (0 - 0,5%), 100% de recuperación de calcio, y por tanto, la C_{Ca} máxima posible fue del 6,46% en peso, lo que se correlaciona con C_{CaTs} = 24,5% en peso.

El análisis de sólidos mostró que cuando la razón molar era inferior a de 3,6 a 3,8 : 1, los sólidos contenían cal sin reaccionar. Cuanto menor era la razón molar, mayor era el porcentaje de cal sin reaccionar.

Partiendo de una razón molar de 4,0, hubo una notable cantidad de azufre sin reaccionar.

20

La tabla 3 muestra los resultados de tres experimentos diferentes en intentos por optimizar el rendimiento y minimizar la cantidad de subproductos sólidos:

Tabla 3. Preparación de la disolución de cal-azufre concentrada máxima.

N.º de experimento	Ca(OH) ₂ , g	S, g	C _{Ca} esperada, % en peso*	C _{Ca} en la disolución de cal-azufre, % en peso	Cantidad relativa de sólidos, %	Recuperación de Ca, %	C _{CaTs} , % en peso**
1	52,0	81,02	7,11	7,26	1,0	99,0	27,45
2	59,7	93,02	7,76	7,99	1,1	97,2	27,0
3	70,0	109,07	8,56	8,17	8,9	70,8	-

* el cálculo se basa en el 100% de recuperación de Ca a partir de cal en la disolución de cal-azufre

** C_{CaTs} real en la disolución de tiosulfato de calcio final, que resulta de la disolución de cal-azufre correspondiente

El experimento n.º 3 no se completó debido a la poca recuperación de calcio en la etapa (i).

5 Los inventores determinaron que cuanto mayor era la C_{Ca} en la disolución original de cal-azufre, mayor era la C_{Ca} en la disolución de tiosulfato de calcio. Esto era cierto si C_{CaTs} era inferior a aproximadamente el 27% en peso. El incremento adicional de C_{Ca} en la disolución de cal-azufre no influyó en C_{CaTs}, pero dio como resultado el aumento en la cantidad de sólido.

10 La temperatura preferida durante la etapa (i) en la que se produce cal-azufre haciendo reaccionar hidróxido de calcio y azufre es de aproximadamente 93°C a aproximadamente 99°C (200°F - 210°F) tal como se describe en la patente estadounidense n.º 6.984.368.

Los inventores determinaron que la duración de la etapa (i) parece ser dependiente sólo de la razón molar (puesto que la temperatura no es variable).

15 Cuando se usa cal pura (99% o mejor) y azufre puro con la razón molar óptima de S : Ca(OH)₂ : H₂O = (3,6 - 3,8) : 1 : 25,5, podría considerarse el punto final de la etapa (i) por el aspecto de la disolución. El punto final es cuando la disolución se vuelve de color marrón rojizo oscuro y clara (no podían observarse partículas sólidas). Incluso mientras se usa un tipo diferente de cal, cuando la reacción está completa, el color de la mezcla que reacciona alcanza un cierto punto y permanece sin cambios. Mientras se usa azufre recirculado, se vuelve más complicado determinar el punto final por el color, porque las impurezas y los contaminantes en el azufre tienden a producir coloración de la disolución, lo que hace que la determinación del punto final sea más difícil.

20 **Flujo de SO₂.** Las disoluciones de cal-azufre están absorbiendo SO₂ completamente incluso a la velocidad de flujo superior (no se monitoriza arrastre de SO₂ en la trampa de KOH o NaOH). Los experimentos de laboratorio utilizaron gas de SO₂ sintético. La composición del gas industrial se diluirá, aproximadamente del 4 – 14% en volumen de SO₂, consistiendo el resto en nitrógeno, oxígeno, y otros productos de combustión. La velocidad de flujo del SO₂ no es un factor limitante en la etapa (ii).

Materiales de partida

30 Se sometieron a prueba diferentes purezas de cal de diferentes fuentes y se compararon sus efectos en el procedimiento global. Las purezas de cal fueron Fuente 1: > 99% en peso de Ca(OH)₂; Fuente 2: 97,40% en peso de Ca(OH)₂; Fuente 3: 94,20% en peso de Ca(OH)₂; y Fuente 4: 95,80% en peso de Ca(OH)₂. La comparación se realizó en la siguiente serie de pruebas usando azufre puro (operación de inicio):

- azufre puro: (67,0 g);
- razón molar: S:Ca(OH)₂: H₂O = 3,8 : 1 : 25,5;
- duración: 40 min. una vez que la temperatura alcanzó 93,3°C (200°F);
- temperatura: 95°C - 96°C (203°F - 205°F). La disolución estaba hirviendo;
- filtración a vacío inmediata del producto final caliente;
- pesada de sólidos inmediatamente tras la filtración, sin secado por aire.

Se escogieron las siguientes características para comparar la aplicabilidad de las diferentes purezas de cal:

1. Cantidad relativa de sólidos (%) como cantidad absoluta de sólidos, en relación con la cantidad total del producto final de cal-azufre (una suma del peso de la disolución final y sólidos. No se incluyó la pérdida, debida en su mayor parte a la evaporación. La pérdida promedio fue de aproximadamente 20 g en cada experimento).
2. Concentración de calcio en la disolución de cal-azufre determinada por valoración con EDTA (% en peso).
- 5 3. Recuperación de calcio (%) como la cantidad total de calcio en la disolución de cal-azufre, en relación con la cantidad total de calcio en el material de partida de cal. El cálculo se basó en la suposición para el 100% de Ca(OH)₂.

Tabla 4. Preparación de disoluciones de cal-azufre en la etapa (i) a partir de diferentes fuentes de cal y azufre puro.

Fuente de cal	Cantidad de sólidos, % en peso	C _{Ca} , % en peso	Recuperación de Ca, %	Filtración
Fuente 1	0,295	6,65	100	rápida
Fuente 2	2,7	6,57	96,3	muy lenta
Fuente 3	4,0	6,45	93,9	muy lenta
Fuente 4	2,25	6,44	97,0	lenta

10

Se llevó a cabo un segundo conjunto de pruebas para verificar la reproducibilidad. Los resultados mostrados son promedios.

La conclusión mostró que la cal de pureza superior reaccionaba más rápidamente y tenía menos subproductos sólidos formados durante la reacción.

15

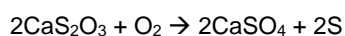
Mezcla de gases real

En el procedimiento comercial, se produjo SO₂ quemando azufre en aire consistiendo una mezcla de gas resultante en el 14% de SO₂, el 3% de O₂ y el 83% de N₂. La prueba se realizó para registrar los efectos de la sustitución del SO₂ al 100% con SO₂ diluido, tal como:

20

- Persistencia de SO₂ sin reaccionar debido a un aumento en la velocidad de flujo para compensar la concentración diluida de SO₂;
- Posible oxidación de tiosulfato de calcio dando como resultado CaSO₃ y/o CaSO₄^{sólido}, debido a la presencia de oxígeno y SO₂ en la mezcla de gases real. Se realizaron pruebas para investigar estas posibilidades. Se mezcló SO₂ con cantidad en exceso de aire y se usó la mezcla como fuente de SO₂. Debido a la presencia de aire, es posible la siguiente reacción de oxidación-reducción:

25



Para el estudio sistemático, se usó mezcla de gases de SO₂/aire comprimida (14,56% en volumen de SO₂) y se sustituyó el N₂ de manera intencionada por aire para reproducir las condiciones comerciales. Observaciones de la prueba:

30

1. No se produjo un exceso considerable de oxidación de tiosulfato de calcio debido a la presencia de oxígeno.
2. No se observó persistencia de SO₂ significativa durante la etapa (ii) del procedimiento.

35

La reacción entre el dióxido de azufre y la cal-azufre puede realizarse de manera discontinua en el mismo equipo en el que se produjo la cal-azufre, o puede realizarse en un equipo especializado separado. La suspensión de polisulfuro de calcio o cal-azufre se enfría hasta la temperatura preferida para la reacción con dióxido de azufre. Preferiblemente, la mezcla de reacción se mantiene en el intervalo de aproximadamente 55°C - 75°C durante la etapa de hacer reaccionar la suspensión con el dióxido de azufre. Deben evitarse temperaturas de reacción superiores a los 75°C (167°F) durante la conversión de cal-azufre (o polisulfuro de calcio) en tiosulfato de calcio por las posibles pérdidas debidas a la descomposición térmica. La reacción de dióxido de azufre con polisulfuro de calcio es exotérmica y se elimina el calor en exceso generado durante la adición de SO₂ para mantener la temperatura deseada.

40

Una consideración importante en el mantenimiento de una buena tasa de reacción y la conversión completa del producto intermedio de cal-azufre (o polisulfuro de calcio) en tiosulfato de calcio es proporcionar un área de

contacto gas/líquido y un tiempo para que reaccionen el gas de dióxido de azufre gas y la suspensión líquida de cal-azufre (o polisulfuro de calcio) adecuados. El área de contacto es importante porque la reacción tiene lugar principalmente en la superficie de contacto del gas de SO₂/suspensión líquida. Si esta superficie de contacto no es adecuada, la reacción será lenta, lo que conduce a mayores cantidades de subproductos no deseados.

5 Pueden utilizarse muchos tipos comunes de equipo de procedimiento de contacto gas/líquido para poner en contacto y hacer reaccionar el gas y el líquido. Estos incluyen, pero no se limitan a columnas de burbujas, columnas empaquetadas, columnas de bandejas, columnas de pulverización, tanques agitados mecánicamente, bucles y chorro, eyector/educor/ tuberías/tubos de Venturi, y mezcladores estáticos.

10 Se desarrolló un contactor especial que utiliza elementos de tipos comunes de equipo de contacto combinado en un diseño de contactor-reactor individual. Los elementos de esta disposición funcionan para maximizar el tiempo y área de contacto y el coeficiente de transferencia de masa global de hacer reaccionar la suspensión de cal-azufre (o suspensión de polisulfuro de calcio) y el gas de dióxido de azufre con líquido /gas recirculado. Esta disposición se describió en la patente estadounidense n.º 6.984.386, cuya descripción se incorpora en su totalidad en el presente documento como referencia y se muestra en la figura 4, en la que un contactor/reactor 15 60 según una realización de la invención, comprende (i) una columna de burbujas 61, en la que burbujas de gas ascienden a través del líquido; (ii) un agitador mecánico 58, que dispersa adicionalmente burbujas dentro de la columna 61 para proporcionar un tiempo y área de contacto y transferencia de masa adicionales ; (iii) un eyector/educor de Venturi, en el que el gas acumulado en la parte superior 61a de la columna se expulsa a través de un conducto 11 y se emite a través de un tubo Venturi 64, donde está en contacto con líquido/suspensión recirculado 10; y (iv) un contactor de tubería/tubo en el que la mezcla de gas/líquido que sale del tubo de Venturi 64 20 entra en contacto adicionalmente a medida que se conduce al interior de un tubo de descarga, de vuelta a la parte inferior 61b de la columna de burbujas 61, en la que se recombina con el líquido/suspensión.

Comprobación del balance de masas

25 Se realizaron una serie de pruebas para calcular el balance de masa entre los materiales de partida y el producto/subproducto. En la tabla 5 se muestran los resultados de una prueba.

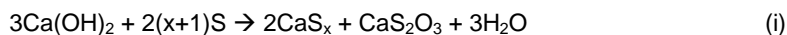
Tabla 5. Comprobación del balance de masas.

Descripción	Cantidad entrante, g	Productos finales, g
Ca(OH) ₂	728,1	
S	588,9	
H ₂ O	5039,5	
SO ₂	313,4	
Disolución de CaTs		5589,7
Azufre recirculado		146,2
Sólidos		272,3
Material, acumulado en la trampa de KOH		42,2
Total	6669,9	6050,4

30 La pérdida de material, como una diferencia entre el material de partida total y los productos finales, era de 619,5 g (9,3%). La mayor parte de la pérdida se producía durante la etapa (i) debido a la evaporación del agua y la filtración de vacío.

Una realización adicional de la invención es una para el procedimiento semicontinuo de la preparación de CaTs, que consiste en el ciclo repetitivo. Cada ciclo implica dos etapas, descritas por las ecuaciones siguientes:

(a) La preparación de la disolución de cal-azufre (mezcla de polisulfuro de calcio y tiosulfato de calcio):



35 (b) Burbujeo de SO₂, dando como resultado la conversión de polisulfuro de calcio en tiosulfato de calcio:



En la figura 3 se muestra el diagrama de flujo de dicho procedimiento. La etapa (i) es la preparación de cal-azufre a partir de cal, azufre, y agua en el reactor R-1. Hacia el final de la etapa (i) el producto de cal-azufre se transfiere a la unidad de filtración F-1 (esta etapa no se muestra en la figura 3). Se separan los sólidos. Se transfiere el filtrado al reactor R-2 y se hace reaccionar con dióxido de azufre [etapa (ii)]. El SO₂ requerido se proporciona a partir del quemador de azufre B-1. El producto final preparado en el reactor R-2 se filtra en la unidad de filtración F-2 (no mostrada) y se transfiere al tanque de almacenamiento. Los sólidos de las unidades de filtración F-1, y F-2 se combinan y se analizan para determinar su contenido en azufre y cal y se transfieren de nuevo a R-1. Este azufre sin reaccionar que se transfiere de nuevo a R-1 se denomina en el presente documento "azufre recirculado". Se añade la cantidad deficiente de azufre y/o cal y el ciclo continúa.

El H₂S, generado durante la etapa (ii) en el reactor R-2, se purga a un lavador de gases que contiene soda cáustica o puede recircularse al quemador de azufre junto con el SO₂ sin reaccionar si lo hay.

El procedimiento descrito anteriormente elimina la formación de CaSO₃ (sólido) durante la etapa (ii) limitando la posible reacción del Ca(OH)₂ sin reaccionar que permanece tras la etapa (i), con SO₂.

Una realización preferida del procedimiento de la invención es la siguiente:

Etapa (i):

- La razón molar de S : Ca(OH)₂ : H₂O = 3,6 : 1 : 25,5, cuando se usa alimentación con azufre puro;
- La razón molar de S : Ca(OH)₂ : H₂O = (3,6 – 4,9) : 1 : 25,5, cuando se usa azufre recirculado;
- El azufre alimentado puro y el azufre recirculado deben usarse por separado para lograr los resultados previstos al final de la etapa (i) (C_{Ca} en la disolución de cal-azufre y cantidad relativa de sólidos sin reaccionar);
- Duración: 30 - 35min.

Cuando se usa azufre puro, puede monitorizarse el punto final de la reacción mediante el color: marrón rojizo oscuro y transparente significa una reacción completa;

- Temperatura: 200°F - 210°F (210°F está próximo al punto de ebullición)
- Filtración inmediata del producto de cal-azufre al final de la etapa (i);
- Para determinar la concentración de cal-azufre para el 25% en peso de la producción de tiosulfato de calcio, se tomaron y se analizaron muestras al final de cada etapa (i). En un caso en el que la disolución de cal-azufre contiene menos de la concentración prevista de tiosulfato de calcio (C_{Ca}), se añade la cantidad deficiente de calcio y azufre y se realiza una etapa (i) adicional.

Etapa (ii):

- Burbujeo de la mezcla de gases de SO₂/N₂/O₂ en la cal-azufre hasta que el pH desciende hasta aproximadamente 4. El pH bajo garantiza que la disolución final de tiosulfato de calcio estará libre de H₂S, que es un secundario de la etapa (ii).
- Filtración del producto final. Los sólidos, denominados "azufre recirculado", consisten principalmente en azufre. Los sólidos se recirculan al reactor R-1 como parte del material de alimentación de azufre.
- Se ajusta el pH de la disolución final de tiosulfato de calcio a 7,0 – 7,5 a través de la adición de cal. Es necesaria la agitación continua para tener una lectura de pH de estado estacionario. Después se filtra de nuevo la disolución de CaTs.

El motivo por el que el azufre puro y el recirculado se usan preferiblemente por separado es porque es deseable para el usuario del procedimiento poder predecir con cierta certidumbre cuál será la concentración de calcio en la disolución de cal-azufre y cuál será la concentración de calcio en los sólidos sin reaccionar al final de la etapa (i). El uso de azufre puro permite predecir con mayor certidumbre cuál será la concentración de calcio. Por el contrario, cuando se usa azufre recirculado, es difícil predecir con certidumbre cómo de concentrados serán los niveles de calcio mencionados anteriormente, porque con el azufre recirculado es más difícil predecir lo alto que es el nivel de S en el azufre recirculado, y también es difícil predecir lo puro y lo húmedo (es decir, cuánta agua contiene) el azufre recirculado.

En la tabla 6 se muestra la comprobación del balance de masas para un procedimiento de siete ciclos semicontinuo.

Tabla 6. Comprobación del balance de masas en el procedimiento de siete ciclos.

Cantidad entrante, g					Cantidad saliente, g		
N.º de ciclo	Ca(OH) ₂ ,g	S, g	H ₂ O, g	SO ₂ , g	Disolución de CaTs, g	Pérdida, g	H ₂ S, g
I	62,25	54,14	410	No disponible	394,7	12,97	0
II	62,25	27,07	400				
III	0	17,96	199	(II+III) ciclos: 19,9	(II+III) ciclos: 607,1	(II+III) ciclos: 72,56	(II+III) ciclos: 0
IV	108,24	14,4	651	32,2	715,9	13,92	0
V	110,46	40,61	550	31,2	674,9	7,84	0
VI	0	69,98	689	43,6	816,8	27,04	0
VII	0	64,36	622	4,9+	749,5	24,57	0
Total	343,2	288,26	3521	131,8	3958,9	158,9	0

La cantidad entrante total: 4284,26g.

La cantidad saliente total: 4117,8 g + 20,53 g (sólidos de VII) + 87,07 g = 4225,4 g.

La pérdida como diferencia entre las cantidades entrante y saliente: 58,86 g (1,4% en peso).

5

Rendimiento: 3958,9 : 4284,26 = 92,4%.

El tiosulfato de calcio producido según la invención es una emulsión de tiosulfato de calcio líquido y subproductos sólidos. Esta emulsión se trata adicionalmente de manera preferible para producir una disolución que puede filtrarse fácilmente. Por ejemplo, la emulsión puede tratarse con un agente floculante y acidificarse hasta un pH casi neutro para producir una disolución coloidal que se filtra con facilidad. El tiosulfato de calcio resultante es un líquido transparente con una concentración de hasta aproximadamente el 29% en peso.

10

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar tiosulfato de calcio que comprende las etapas siguientes:
 - (a) proporcionar una suspensión de hidróxido de calcio;
 - (b) añadir azufre a la suspensión;
 - 5 (c) hacer reaccionar la suspensión para formar una mezcla de reacción de polisulfuro de calcio;
 - (d) añadir dióxido de azufre a la mezcla de reacción y hacer reaccionar en condiciones suficientes para formar tiosulfato de calcio; y
 - (e) recuperar el tiosulfato de calcio.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa (b) comprende además añadir azufre a una razón molar de azufre con respecto a hidróxido de calcio de desde aproximadamente 1 : 1 hasta aproximadamente 6 : 1.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la etapa (b) comprende además añadir azufre a una razón molar de azufre con respecto a hidróxido de calcio de desde aproximadamente 3,5 : 1 hasta aproximadamente 6 : 1.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la etapa (b) comprende además añadir azufre a una razón molar de azufre con respecto a hidróxido de calcio de desde aproximadamente 3,4 : 1 hasta aproximadamente 3,8 : 1.
5. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la etapa (b) comprende además añadir azufre a una razón molar de azufre con respecto a hidróxido de calcio de aproximadamente 3,6 : 1.
- 20 6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa (b) comprende además añadir azufre a una razón molar de azufre con respecto a hidróxido de calcio con respecto a agua de al menos aproximadamente 2 : 6 : 30.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que la etapa (b) comprende además añadir azufre a una razón molar de azufre con respecto a hidróxido de calcio con respecto a agua de aproximadamente de 3,6 a 4,9 : 1: 25,5.
- 25 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que la etapa (b) comprende además añadir azufre a una razón molar de azufre con respecto a hidróxido de calcio con respecto a agua de aproximadamente 3,6 : 1: 25,5.
9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa (c) comprende además hacer reaccionar la suspensión a una temperatura inferior a aproximadamente 70°C para formar una mezcla de reacción de polisulfuro de calcio.
- 30 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la etapa (c) comprende además hacer reaccionar la suspensión a una temperatura de aproximadamente 85°C a aproximadamente 99°C para formar una mezcla de reacción de polisulfuro de calcio.
- 35 11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que la etapa (c) comprende además hacer reaccionar la suspensión a una temperatura de aproximadamente 90°C a aproximadamente 92°C para formar una mezcla de reacción de polisulfuro de calcio.
- 40 12. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa (c) comprende además enfriar la mezcla de reacción de polisulfuro hasta una temperatura de aproximadamente 55°C a aproximadamente 75°C.
13. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa (a) comprende además una etapa de formación de dicha suspensión de hidróxido de calcio combinando óxido de calcio y agua.
14. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el óxido de calcio es puro en de aproximadamente el 96% a aproximadamente el 99%.
- 45 15. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa (d) comprende además hacer reaccionar a una temperatura de aproximadamente 82°C a aproximadamente 95°C.
16. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que la etapa (d) comprende además hacer reaccionar a una temperatura de aproximadamente 85°C a aproximadamente 88°C.

ES 2 377 388 A1

17. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa (d) comprende además descender el pH hasta de aproximadamente 3 a aproximadamente 6.
18. Procedimiento según la reivindicación 17, en el que la etapa (d) comprende además descender el pH hasta de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 4.
- 5 19. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa (d) comprende además detener la adición de dióxido de azufre adicional y agitar hasta que el pH aumenta hasta de aproximadamente 7 a aproximadamente 7,5.
20. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa (e) comprende además usar un agente floculante para recuperar el tiosulfato de calcio.
- 10 21. Procedimiento para preparar tiosulfato de calcio que comprende las etapas siguientes:
- (a) proporcionar una suspensión de hidróxido de calcio;
- (b) añadir azufre a la suspensión a una razón molar de azufre con respecto a hidróxido de calcio con respecto a agua de al menos aproximadamente 2 : 6 : 30;
- 15 (c) hacer reaccionar la suspensión a una temperatura de al menos aproximadamente 70°C para formar una mezcla de reacción de polisulfuro de calcio;
- (d) enfriar la mezcla de reacción de polisulfuro de calcio hasta una temperatura de aproximadamente 55°C a aproximadamente 75°C;
- 20 (e) añadir dióxido de azufre a la mezcla de reacción y hacer reaccionar a una temperatura de aproximadamente 82°C a aproximadamente 95°C y un pH de aproximadamente 3 a aproximadamente 6, para formar tiosulfato de calcio; y
- (f) recuperar el tiosulfato de calcio.
22. Procedimiento según la reivindicación 21, en el que el procedimiento se lleva a cabo en equipo de procedimiento de contacto gas/líquido seleccionado del grupo que consiste en columnas de burbujas, columnas empaquetadas, columnas de bandejas, columnas de pulverización, tanques agitados mecánicamente, bucles y chorro, eyector/educor/ tuberías/tubos de Venturi, y mezcladores estáticos.
- 25 23. Procedimiento para preparar tiosulfato de calcio que comprende las etapas siguientes:
- (a) proporcionar una suspensión de cal-azufre;
- 30 (b) añadir dióxido de azufre a la suspensión y hacer reaccionar la suspensión en condiciones suficientes para formar tiosulfato de calcio; y
- (c) recuperar el tiosulfato de calcio.
24. Procedimiento según la reivindicación 23, en el que la etapa (b) comprende además hacer reaccionar a una temperatura de aproximadamente 82°C a aproximadamente 95°C.
- 35 25. Procedimiento según la reivindicación 24, en el que la etapa (b) comprende además hacer reaccionar a una temperatura de aproximadamente 85°C a aproximadamente 88°C.
26. Procedimiento según la reivindicación 23, en el que la etapa (b) comprende además descender el pH hasta de aproximadamente 3 a aproximadamente 6.
27. Procedimiento según la reivindicación 26, en el que la etapa (b) comprende además descender el pH hasta de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 4.
- 40 28. Procedimiento según la reivindicación 23, en el que la etapa (b) comprende además detener la adición de dióxido de azufre adicional y agitar hasta que el pH aumenta hasta de aproximadamente 7 a aproximadamente 7,5.
29. Procedimiento según la reivindicación 23, en el que la etapa (c) comprende además usar un agente floculante para recuperar el tiosulfato de calcio.
- 45 30. Procedimiento para preparar tiosulfato de calcio que comprende las etapas siguientes:
- (a) proporcionar una suspensión de cal-azufre;

- (b) añadir dióxido de azufre a la suspensión y hacer reaccionar a una temperatura de aproximadamente 82°C a aproximadamente 95°C y un pH de aproximadamente 3 a aproximadamente 6, para formar tiosulfato de calcio; y
- (c) recuperar el tiosulfato de calcio.
- 5 31. Procedimiento según la reivindicación 30, en el que el procedimiento se lleva a cabo en equipo de procedimiento de contacto gas/líquido seleccionado del grupo que consiste en columnas de burbujas, columnas empaquetadas, columnas de bandejas, columnas de pulverización, tanques agitados mecánicamente, bucles y chorro, eyector/educador/ tuberías/tubos de Venturi, y mezcladores estáticos.
- 10 32. Procedimiento para preparar tiosulfato de calcio que comprende las etapas siguientes:
- (a) proporcionar una suspensión de polisulfuro de calcio;
- (b) añadir dióxido de azufre a la suspensión;
- (c) hacer reaccionar la suspensión en condiciones suficientes para formar tiosulfato de calcio; y
- (d) recuperar el tiosulfato de calcio.
- 15 33. Procedimiento según la reivindicación 32, en el que la etapa (b) comprende además hacer reaccionar a una temperatura de aproximadamente 82°C a aproximadamente 95°C.
34. Procedimiento según la reivindicación 33, en el que la etapa (b) comprende además hacer reaccionar a una temperatura de aproximadamente 85°C a aproximadamente 88°C.
- 20 35. Procedimiento según la reivindicación 32, en el que la etapa (b) comprende además descender el pH hasta de aproximadamente 3 a aproximadamente 6.
36. Procedimiento según la reivindicación 35, en el que la etapa (b) comprende además descender el pH hasta de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 4.
37. Procedimiento según la reivindicación 32, en el que la etapa (b) comprende además detener la adición de dióxido de azufre adicional y agitar hasta que el pH aumenta hasta de aproximadamente 7 a aproximadamente 7,5.
- 25 38. Procedimiento según la reivindicación 32 en el que la etapa (c) comprende además usar un agente floculante para recuperar el tiosulfato de calcio.
39. Procedimiento para preparar tiosulfato de calcio que comprende las etapas siguientes:
- (a) proporcionar una suspensión de polisulfuro de calcio;
- 30 (b) añadir dióxido de azufre a la suspensión y hacer reaccionar a una temperatura de aproximadamente 82°C a aproximadamente 95°C y un pH de aproximadamente 3 a aproximadamente 6, para formar tiosulfato de calcio; y
- (c) recuperar el tiosulfato de calcio.
- 35 40. Procedimiento según la reivindicación 39, en el que el procedimiento se lleva a cabo en equipo de procedimiento de contacto gas/líquido seleccionado del grupo que consiste en columnas de burbujas, columnas empaquetadas, columnas de bandejas, columnas de pulverización, tanques agitados mecánicamente, bucles y chorro, eyector/educador/ tuberías/tubos de Venturi, y mezcladores estáticos.
41. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el dióxido de azufre se obtiene de gases residuales.
42. Procedimiento según la reivindicación 23, en el que el dióxido de azufre se obtiene de gases residuales.
- 40 43. Procedimiento según la reivindicación 32, en el que el dióxido de azufre se obtiene de gases residuales.
44. Procedimiento según la reivindicación 23, en el que la etapa (b) comprende hacer reaccionar la suspensión en un primer recipiente, luego filtrar la suspensión que se ha hecho reaccionar para formar un filtrado, luego transferir el filtrado a un segundo recipiente y añadir dióxido de azufre adicional al filtrado en el segundo recipiente.

Cinética del procedimiento para la preparación de CATs a partir de "polisulfuro de calcio verdadero" y dióxido de azufre

pH en función del tiempo.

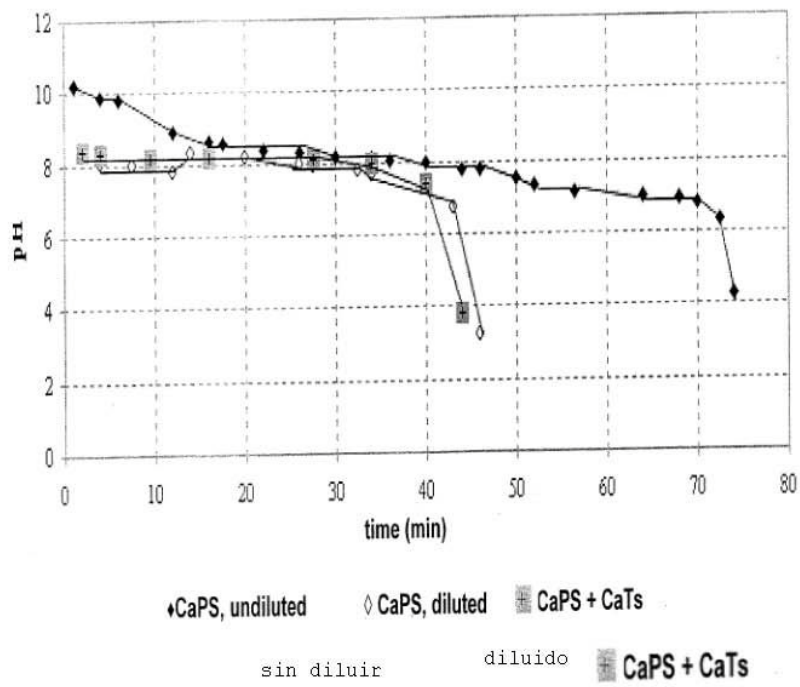


Figura 1

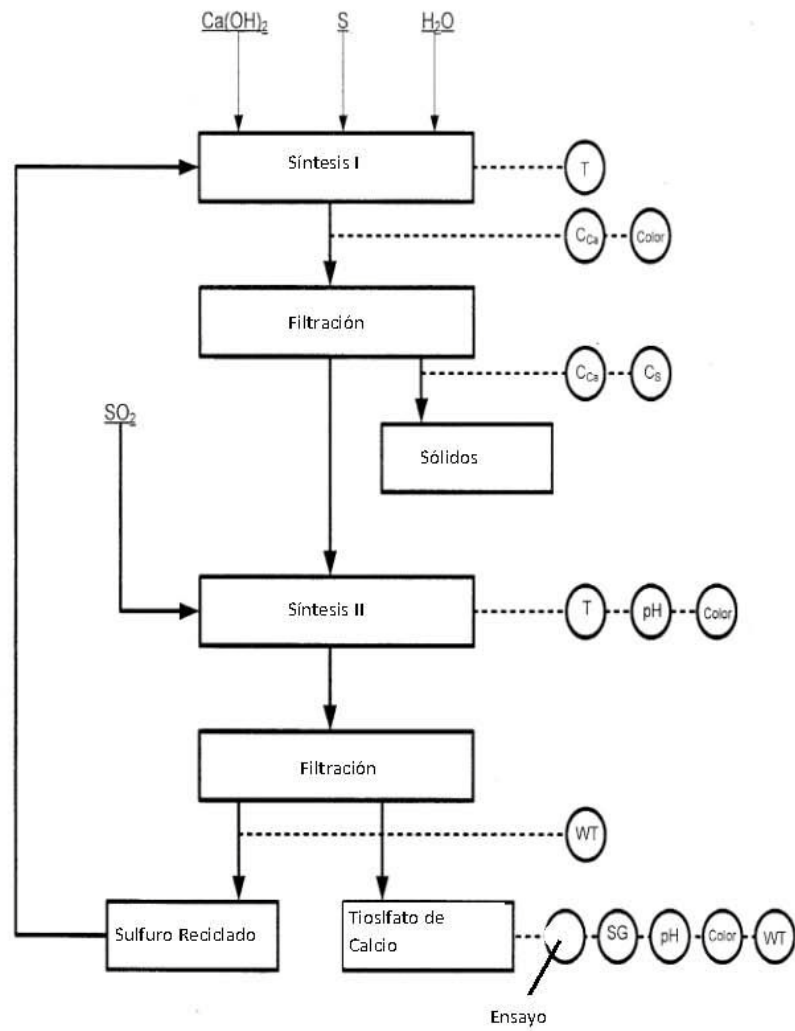


Figura 2

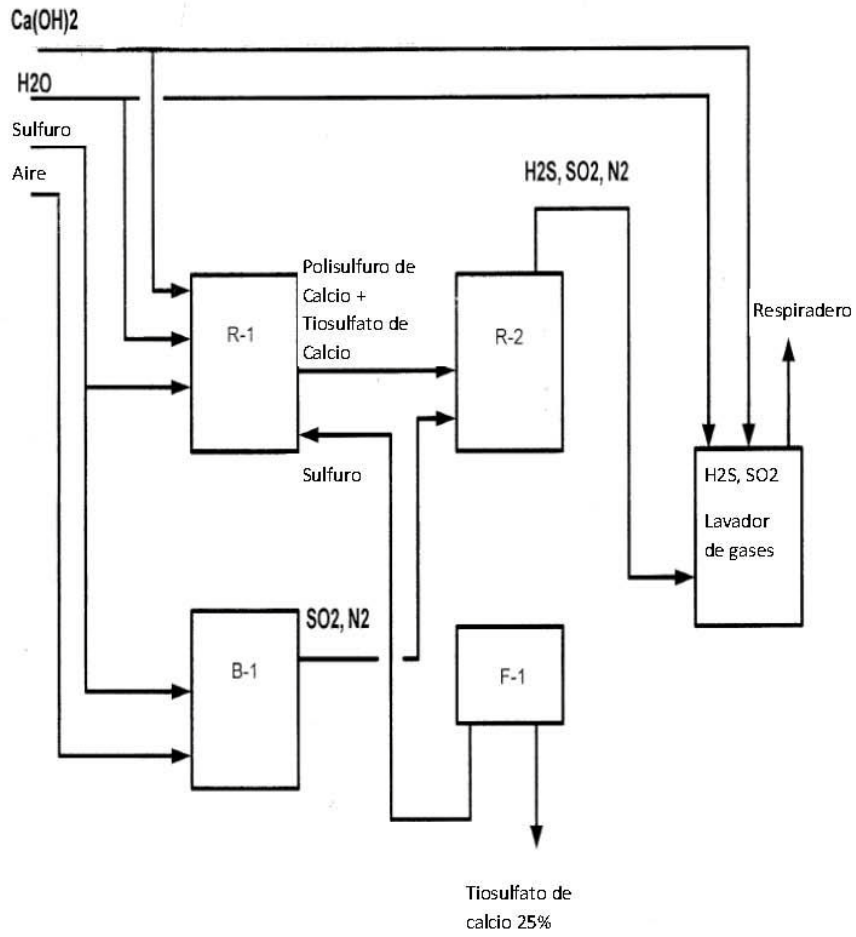


Figura 3

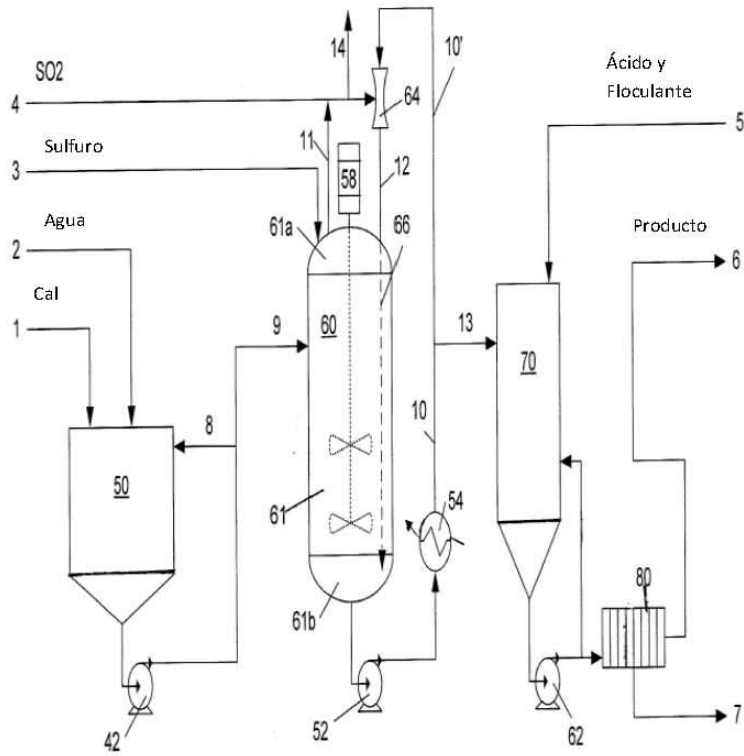


Figura 4



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201130638

②② Fecha de presentación de la solicitud: 20.04.2011

③② Fecha de prioridad: **21-04-2010**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C01B17/64** (2006.01)
B01D53/50 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ES 2293171 T3 (TESSENDERLO KERLEY INC) 16.03.2008, página 4, líneas 45-60; página 5, líneas 1-48; página 6, líneas 1-5,20-40,64-68; página 9, líneas 23-43; reivindicaciones 1-10,17.	1-44
A	ES 2048401 T3 (DRAVO LIME CO) 16.03.1994, página 3, líneas 38-63; página 4, líneas 1-60; página 5, líneas 1-5; página 6, líneas 1-20,45-57; reivindicaciones 1-8.	1-44
A	HERMAN V. TARTAR."The reaction between sulfur and calcium hydroxide in aqueous solution" Journal of the American Chemical Society Marzo 1914 Vol. 36 páginas 495-498; apartado experimental.	

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
06.03.2012

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01B, B01D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 06.03.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-44	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-44	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	ES 2293171 T3 (TESSENDERLO KERLEY INC)	16.03.2008
D02	ES 2048401 T3 (DRAVO LIME CO)	16.03.1994

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un procedimiento de obtención de tiosulfato cálcico a partir del dióxido de azufre proveniente de gases residuales.

El documento D01 describe un procedimiento de obtención de tiosulfato de calcio que comprende hacer reaccionar una suspensión de hidróxido de calcio con azufre (en una relación molar azufre a hidróxido de calcio comprendida entre 3.6:1- y 4:1 y a una temperatura 90°C), enfriar la mezcla de reacción a una temperatura adecuada para la oxidación (55°-75°C), añadir a la mezcla de reacción un oxidante (dióxido de azufre entre otros) y , finalmente, la recuperación del tiosulfato de calcio. Así mismo describe un aparato contactor/reactor para la obtención del tiosulfato que comprende una columna de burbujeo, un agitador mecánico, un eyector/educto venturi y un contactor de tubería/tubo en comunicación con el venturi (página 4, líneas 45 - 60; página 5, líneas 1 - 48; página 6, líneas 1 - 5, 20-40 y 64-68. página 9, líneas 23 - 43; reivindicaciones 1-10,17).

El documento D02 divulga un método para eliminar dióxido de azufre de los gases de combustión en un lavador húmedo, donde una lechada acuosa con un componente de metal alcalino terroso se ponen en contacto, dentro del lavador húmedo, con los gases de combustión y después de dicho contacto la citada lechada, conteniendo sulfitos y bisulfitos, se hace pasar a un depósito de reciclado al que se le añade una mezcla obtenida por reacción de cal, agua y azufre emulsificado para producir tiosulfato de calcio. Dicha reacción entre la cal, el agua y el azufre emulsificado se realiza a una temperatura comprendida entre 82°C-88°C (página 3, líneas 38 - 63; página 4, líneas 1 - 60; página 5, líneas 1 - 5; página 6, líneas 1 - 20; líneas 45 - 57; reivindicaciones 1-8).

Ninguno de los documentos citados divulga un procedimiento de obtención de tiosulfato cálcico a partir de dióxido de azufre. Además, no sería obvio para un experto en la materia el empleo de dichas condiciones a partir de los documentos citados. Así por tanto, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones 1-44 es nuevo e implica actividad inventiva conforme establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.