

## RESUMEN

La nueva técnica de interacción de un gas con un sólido suspendido en la corriente gaseosa, a modo de masa fluyente turbulenta, ha sido estudiada como método de combustión de azufre o tostación de piritas para obtener  $\text{SO}_2$  puro, presentándose datos sobre velocidades de reacción básicos en el proyectado industrial. Se utilizan los resultados para hacer ver las extensas posibilidades de aplicación del método de polvo fluidificado.

---

Hace, aproximadamente, diez años, empezó a utilizarse un nuevo procedimiento para el «cracking» catalítico de petróleos, consistente en suspender el catalizador sólido pulverizado, a modo de masa turbulenta, en una corriente ascendente de gas. Se utilizaron dos reactores. En el primero, el catalizador se suspendía en una corriente del vapor de la fracción conveniente del petróleo, que se craquizaba por contacto con el polvo. En el segundo, el carbón depositado sobre el catalizador, en virtud de la reacción de «cracking», se eliminaba por combustión, en corriente de aire. El proceso resultaba continuo, fluyendo el catalizador uniformemente de un reactor al otro.

Este proceso (7, 8, 9) alcanzó extraordinario éxito. Como constituía una técnica nueva de interacción entre gases y sólidos, pronto empezó a estudiarse su aplicación a diversas reacciones químicas de aquellas características. Así, tal técnica ofreció marcadas ventajas para la calcinación de la piedra caliza, funcionando ya, en la actualidad, una instalación piloto para la producción de cal, de escala considerable (13). Las características del proceso hacían pareciere prometedor como método industrial para la producción de  $\text{SO}_2$  puro, seco, a partir de azufre o sulfuros de hierro, como materias primas. El trabajo de que aquí se da cuenta es un estudio experimental exploratorio de las posibilidades de este método para la producción de  $\text{SO}_2$ , así como de determinación cuantitativa de datos sobre velocidades de reacción indispensables para el proyectado industrial de

## PRODUCCION DE ANHIDRIDO SULFUROSO

reactores para el proceso. Asimismo tiene el valor, más general; de ilustrar las características generales de la técnica de fluidificación, haciendo resaltar sus posibilidades y limitaciones, y de presentar métodos de aplicación general para la reunión e interpretación de datos cuantitativos necesarios para la valoración de su uso técnico en cualquier caso específico, y para el proyectado de las unidades que se requieren en las operaciones industriales.

Cuando el azufre o las piritas se oxidan con aire en cualquier operación industrial, se utiliza siempre un cierto exceso de aire, a fin de evitar la presencia de vapor de azufre en los gases de combustión. El  $\text{SO}_2$  producido está muy diluido con nitrógeno, oxígeno y la humedad del aire de combustión. También aparece siempre acompañado de una cierta cantidad de  $\text{SO}_3$ . Si se desea obtener el  $\text{SO}_2$  como tal, su separación de la mezcla supone dificultades operativas bastante serias. Son obvias las ventajas que resultarían si se pudiera obtener  $\text{SO}_2$  puro y seco, directamente, como producto de la combustión. La técnica de polvo fluidificado ofrecía atractivas perspectivas a tal respecto.

Imaginemos una instalación de polvo fluidificado de dos reactores, semejante a la utilizada en el «cracking» catalítico de petróleos. Llenemos estas dos unidades con óxido férrico pulverizado, es decir, con hematites roja. Introdúzcase, en el primer reactor, por ejemplo, piritas como materia prima, utilizando  $\text{SO}_2$  como gas fluidificante, que se recircula de la parte superior a la inferior del reactor. Acéptese que el polvo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en el reactor oxidará las piritas a  $\text{SO}_2$ , reduciéndose él, a su vez, a óxidos inferiores de hierro. El  $\text{SO}_2$  producido por esta reacción podrá separarse, como producto, del gas que sale por el tope del reactor; el resto de dicho gas se conduce hacia la parte inferior de aquél, a fin de mantener la fluidificación. El óxido de hierro del primer reactor podrá conducirse continuamente a la segunda cámara de fluidificación, con aire como medio fluidificante, que oxidará el hierro, de nuevo, a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , el cual, a su vez, podrá volver al reactor primero de modo continuo. Resultaría así un proceso continuo en el que el agente oxidante es el aire, pero en el que tal aire actúa sobre las piritas, no directamente, sino a través de óxidos de hierro que actúan como transportadores de oxígeno, eliminando, de este modo, el nitrógeno como contaminante del  $\text{SO}_2$  producido. Se advertirá la importancia de conocer las características operativas y posibilidades de tal proceso.

Experimentalmente (10) se encontró que el vapor de azufre (diluido con nitrógeno), al pasar a través de un lecho estacionario de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en

## PRODUCCION DE ANHIDRIDO SULFUROSO

exceso, se oxida rápida y prácticamente de modo cuantitativo, a  $\text{SO}_2$ . No se encontraron ni  $\text{SO}_3$ , ni azufre en el producto gaseoso de reacción. Sin embargo, si se desea utilizar piritas, solamente una parte de su azufre se desprenderá como vapor; quedará un residuo de sulfuro ferroso. Resultaba, pues, necesario, determinar la posibilidad de oxidar este  $\text{FeS}$  residual con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Con este propósito se recurrió a la experimentación, utilizando el método de polvo fluidificado.

### OXIDACION DE $\text{FeS}$ CON $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Los estudios experimentales que se detallan, se llevaron a cabo en dos reactores. Ambos consistieron en tubos verticales de acero níquel-cromo, aislados y calentados eléctricamente. El primero, de 1,905 cm. de diámetro interior, con una sección vertical de calefacción de 25 cm.; el segundo, de 5,1 cm. de diámetro interior y con sección vertical de calefacción de 122 cm. El primero tenía en su interior un par termoeléctrico axial, dispuesto en el interior de un tubo de 0,64 cm. de diámetro exterior y, también, un tubo de entrada de gas de 0,32 cm. de diámetro, que llegaba hasta un centímetro del fondo. El reactor grande no tenía tales complicaciones internas, sus pares termoeléctricos y conexiones para la entrada de los compuestos reaccionantes eran laterales y el gas se introducía por el fondo. El reactor pequeño se utilizó, principalmente, para ensayos exploratorios previos. La carga se fluidificó en una corriente de nitrógeno introducido en el reactor a una velocidad de 21,3 cm. por segundo, medida a la temperatura de reacción. Este gasto gaseoso se mantuvo constante a lo largo de cada ciclo. Se utilizó este método, debido a que el simple análisis del gas effuyente permitía así determinar la velocidad de reacción de un modo rápido y seguro, en cualquier momento del proceso, y, por lo tanto, seguir el curso de la reacción a medida que el ciclo transcurría.

La figura 1 muestra los resultados de tres ciclos típicos de carga, en el reactor grande. En esta figura, y, en general, en todas las curvas de las que siguen, los puntos indicados son simple representación gráfica de datos experimentales. En cada caso, la carga fué de 2.000 gramos de hematites roja, conteniendo 82,5 por 100,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y 60 gramos de  $\text{FeS}$  con 55,6 de pureza. La hematites roja fué introducida primero, fluidificada en corriente de nitrógeno, elevándose paulatinamente la temperatura. Cuando se alcanzaron condiciones estables de temperatura al nivel deseado, se intro-

PRODUCCION DE ANHIDRIDO SULFUROSO

dujo rápidamente el FeS. El momento de introducción del sulfuro corresponde al tiempo cero de la figura 1. Como se indicó anteriormente, la velocidad de reacción se determinó por el contenido en SO<sub>2</sub> del gas eflu-

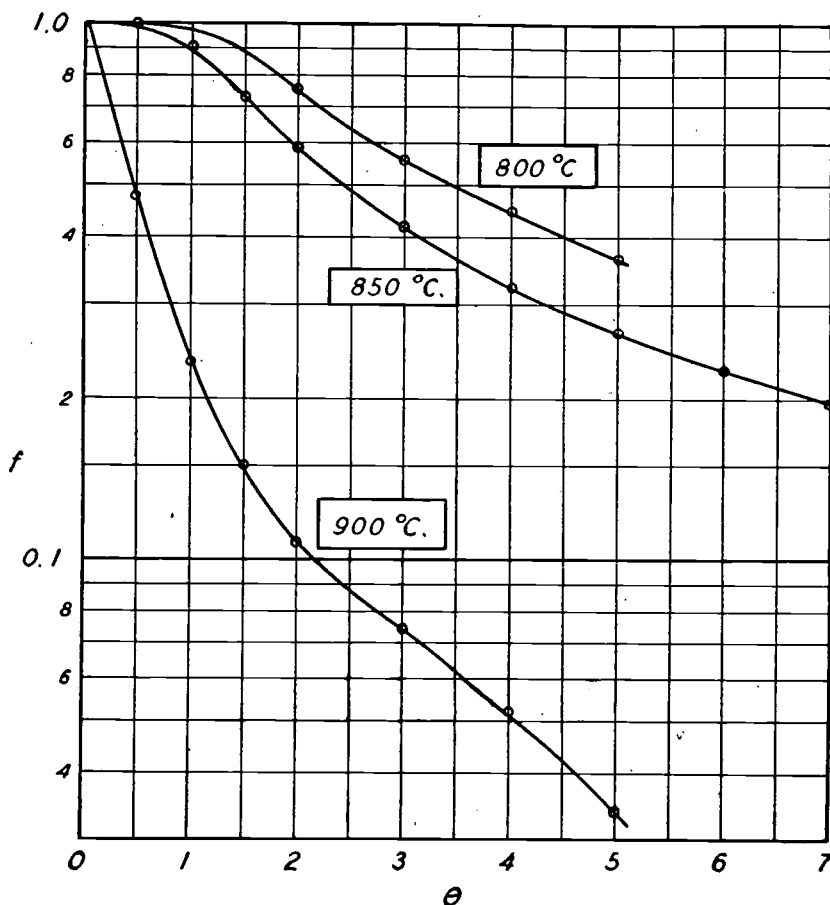


FIG. 1.—Reacción de FeS con Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en corriente de N<sub>2</sub>. Fracción, *f*, de FeS original remanente en el lecho al tiempo, *θ*, en horas.

yente, que se encontró por análisis. En ninguno de estos ciclos pudo observarse la formación de SO<sub>3</sub> o vapor de azufre. Los resultados confirman los que se encuentran en la bibliografía relativos a esta reacción (6, 12, 14).

PRODUCCION DE ANHIDRIDO SULFUROSO

El primer hecho sorprendente de la figura 1 es la forma horizontal de la curva de reacción al iniciarse ésta, fácilmente apreciable en los ciclos de 800° y 850° C. Un ciclo de comprobación a 900° C, representado en la figura 2, demuestra que, también en este caso, la reacción se caracteriza por un período de inducción, seguido por otro de velocidad creciente. A

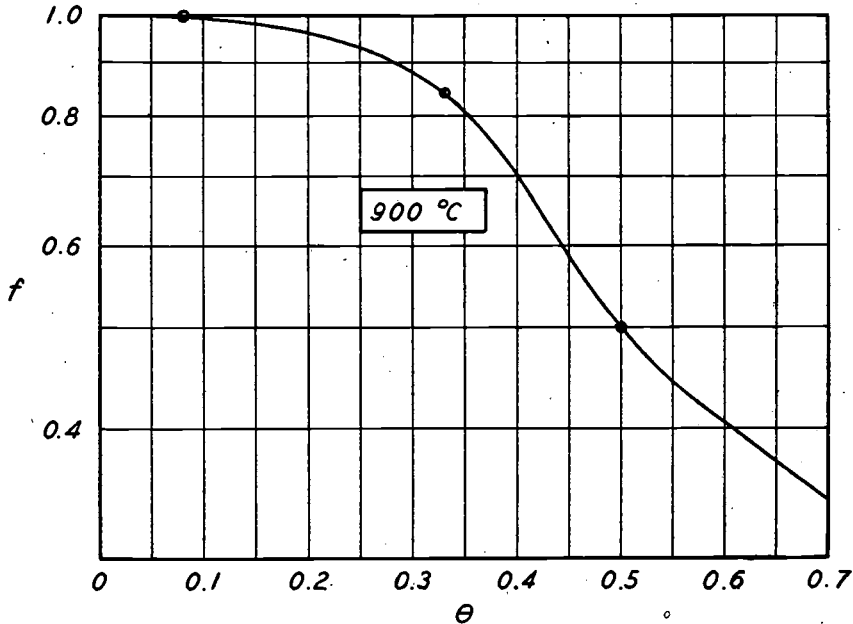


FIG. 2.—Reacción de FeS con Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en corriente de N<sub>2</sub>. Fracción, f, de FeS original remanente en el lecho al tiempo, θ, en horas.

todas las temperaturas la velocidad decrece, finalmente, con el tiempo. La figura 1 está representada en escala semilogarítmica. Si la reacción, a lo largo de cada ciclo, fuera proporcional a la cantidad de sulfuro que resta en el lecho en cada momento, los datos de cada ciclo determinarían una línea recta. La pendiente de cada una de estas curvas en cualquier punto, representa la velocidad de reacción momentánea,  $dW/W_0 d\theta$  correspondiente al punto, en cuestión, representando aquí W el número de mols. (o el peso) de FeS en el reactor al tiempo θ. En vez de permanecer constante esta cantidad, empieza valiendo cero, pasa por un máximo en el punto de inflexión y, a partir de entonces, decrece progresivamente a medida que el proceso continúa. El mecanismo de reacción es evidentemente complejo.

## PRODUCCION DE ANHIDRIDO SULFUROSO

Las velocidades de reacción entre sólidos no volátiles mezclados son ordinariamente pequeñas. Esta reacción es relativamente rápida. Los datos de la figura 1 muestran que puede completarse hasta un 96 por 100 en cinco horas. Parece probable que el mecanismo de reacción consista en alguna forma de interacción entre los sólidos y la fase gaseosa. A la temperatura en cuestión, el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tiene una presión de disociación de oxígeno detectable, por lo que, en principio, parecía lógico inclinarse a suponer que el oxígeno así liberado fuera el agente oxidante efectivo (1). Sin embargo, la presión parcial de oxígeno sobre el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  no puede aumentar durante la reacción. Aquella presión alcanza, ciertamente, su máximo valor en las etapas iniciales, pero en estas etapas iniciales la velocidad de reacción es despreciable. Esta circunstancia elimina la posibilidad de que el oxígeno procedente de la disociación del óxido férrico sea el agente inmediato dominante en el mecanismo de reacción.

Puesto que el gasto gaseoso de nitrógeno se mantuvo constante durante cada ciclo, la presión parcial de  $\text{SO}_2$  en el gas que sale del reactor es, aproximadamente, proporcional a la velocidad de reacción en el momento en cuestión, —  $dW/d\theta$ . La forma de las curvas de la figura 1 sugiere inmediatamente la posibilidad de que bajo tales condiciones, la reacción sea autocatalítica, es decir, que el  $\text{SO}_2$ , formado por la reacción misma, acelere esta reacción. En vista de las condiciones experimentales es evidente que al principio del ciclo no existe  $\text{SO}_2$  en el sistema. Por otra parte, puede producirse la oxidación lenta del FeS por la acción de la pequeña porción de oxígeno liberada del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Esta oxidación determina la formación inmediata de algo de  $\text{SO}_2$ . Si este  $\text{SO}_2$  es un catalizador de la reacción, ésta se aceleraría. Sin embargo, la velocidad de reacción absoluta debe necesariamente decrecer, finalmente, al consumirse el FeS. Esta circunstancia determina una reducción final del contenido de  $\text{SO}_2$  del gas. En consecuencia, la velocidad de reacción debe pasar por un máximo, como sucede, realmente, en los puntos de inflexión de la figura 1, y después decrecer. En otras palabras, desde un punto de vista meramente cualitativo, la forma de las curvas de la figura 1 es explicable, suponiendo que el  $\text{SO}_2$ , que es uno de los productos de reacción, actúa también como un catalizador de la misma.

La conclusión esbozada es susceptible de comprobación experimental. La reacción se condujo a  $800^\circ\text{C}$ , dos ciclos se llevaron a cabo en el reactor pequeño y uno en el grande, utilizando la técnica descrita anteriormente, pero utilizando  $\text{SO}_2$  puro como gas fluidificante en vez de nitrógeno. La progresión de la reacción se determinó por análisis de los

PRODUCCION DE ANHIDRIDO SULFUROSO

sólidos que quedaban en el reactor al final de cada ciclo. Los resultados se representan en la figura 3. Se notará que cuando la fluidificación se efectuó con  $\text{SO}_2$ , se alcanzó en 30 minutos una oxidación de FeS, equivalente a la alcanzada al cabo de cinco horas, cuando el agente fluidificante fué el nitrógeno. El efecto catalítico del  $\text{SO}_2$ , en la fase gaseosa, sobre la velocidad de reacción resultó, pues, fuera de duda.

Las curvas de la figura 1 decrecen su pendiente al progresar la reacción. Esto puede ser debido, como se indicó anteriormente, a la baja con-

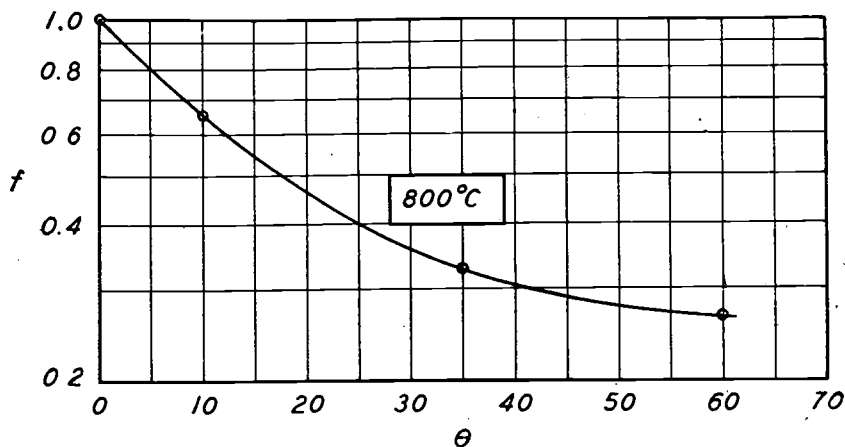


FIG. 3.—Reacción de FeS con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en corriente de  $\text{SO}_2$ . Fracción,  $f$ , de FeS original remanente en el lecho al tiempo,  $\theta$ , en minutos.

centración de  $\text{SO}_2$  existente al final de cada ciclo. No obstante, la curva de la figura 3, también disminuye su pendiente al desaparecer el sulfuro, a pesar del hecho de que la técnica utilizada garantiza una presión parcial de  $\text{SO}_2$  constante a lo largo del ciclo. Esto indica que, por alguna razón, la reactividad del sulfuro disminuye cuando la reacción progresa. Deseando aclarar la razón de tal circunstancia, se efectuó el ciclo de la figura 4, utilizando el reactor grande y las condiciones operativas ya descritas. El óxido férrico utilizado fué el residuo de un ciclo previo, reoxidado con aire. No obstante, el óxido residual no estaba totalmente exento de sulfuro, puesto que aun al final del período de su reoxidación con aire, aparecía aún, en el gas efluente, algún  $\text{SO}_2$ . Se apreciará en la curva de la izquierda de la figura 4, que la velocidad de reacción es claramente más elevada que la correspondiente al ciclo de 900° C. de la figura 1.

PRODUCCION DE ANHIDRIDO SULFUROSO

Este resultado confirma, una vez más, la acción catalítica del  $\text{SO}_2$ . Al cabo de dos horas y media, cuando el contenido en sulfuro había descendido a

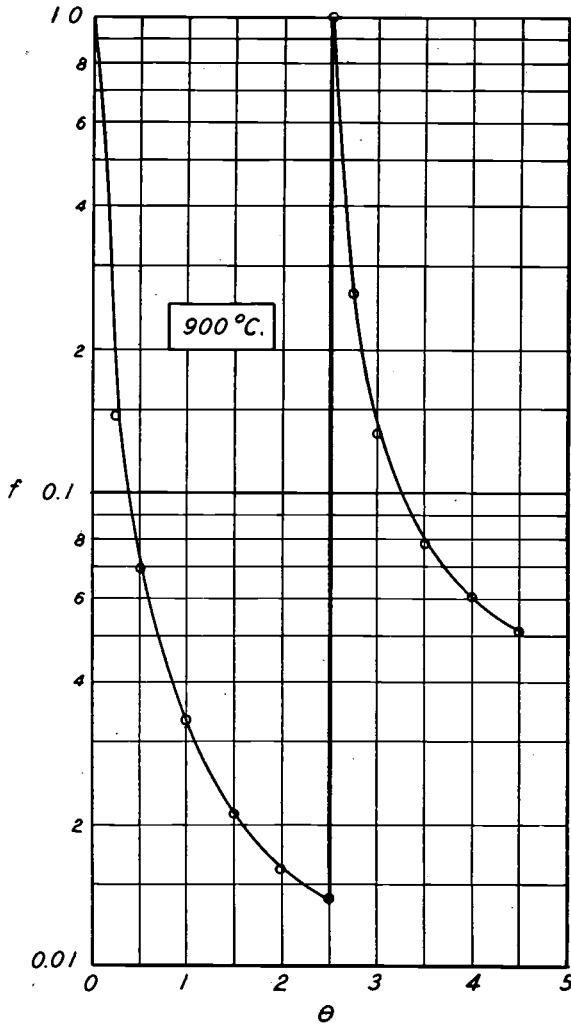


FIG. 4.—Reacción de FeS con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en corriente de  $\text{N}_2$ . FeS adicionado en dos porciones, fracción reaccionada frente a tiempo en horas.

1,4 por 100 de su valor inicial, se adicionaron 30 gramos más de FeS. La eliminación de sulfuro del lecho en estas nuevas condiciones, aparece en



## PRODUCCION DE ANHIDRIDO SULFUROSO

la curva de la derecha de la figura 4. La fracción de sulfuro residual que constituye la ordenada de esta curva representa la fracción del total en el lecho después de la segunda adición de sulfuro, y no está basada en el sulfuro inicial al principio del ciclo.

Dos cosas deben notarse en la figura 4. En primer lugar, la velocidad de reacción después de la adición de la segunda porción de sulfuro se eleva a un valor muy alto. En segundo lugar, en la primera parte de la reacción, a lo largo de la curva de la derecha, la velocidad momentánea es, aproximadamente, mitad de la correspondiente a la curva de la izquierda para cada nivel, correspondiente a igual fracción de sulfuro remanente en el lecho. Esto es debido, probablemente, al hecho de que la concentración de  $\text{SO}_2$  en la fase gaseosa, que debe ser proporcional a la velocidad de reacción —  $dW/d\theta$ , es en la curva de la derecha solamente la mitad que en la curva de la izquierda, puesto que, inicialmente, sólo se disponía de la mitad de sulfuro en el lecho.

Esta curva indica que la velocidad de reacción es, al menos aproximadamente, proporcional a la presión parcial de  $\text{SO}_2$  en la corriente gaseosa.

El contenido en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  del lecho es mucho menor a lo largo de la curva de la derecha que a lo largo de la de la izquierda. El hecho de que la adición de nuevo  $\text{FeS}$  eleva la velocidad de reacción a un valor tan alto, a pesar del agotamiento de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , demuestra que, en tanto existe en el lecho una concentración moderada de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , la velocidad de reacción es relativamente independiente de su concentración. Los datos disponibles indican que la disminución de velocidad, debida al consumo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , es pequeña en tanto reste 20 por 100 de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en el lecho.

La técnica de fluidificación con nitrógeno utilizada en este trabajo tiene la gran ventaja de que posibilita la determinación de velocidades de reacción puntuales o momentáneas con facilidad y seguridad. Tiene, además, la gran ventaja de haber puesto de manifiesto la acción catalítica del  $\text{SO}_2$  sobre la velocidad de reacción, que podría, en otro caso, haber pasado desapercibida. No obstante, resulta difícil la interpretación cuantitativa de los datos de los ciclos con nitrógeno comparativamente, a los de ciclos con  $\text{SO}_2$  a causa de nuestra ignorancia del mecanismo de circulación de los gases en el reactor. Se sabe que existe una mezcla vertical de los gases, de dirección opuesta a la corriente, al fluir aquéllos a través de un lecho fluidificado (3). Se sabe también, que tal mezcla no es muy grande, pero su magnitud cuantitativa no puede estimarse con seguridad. Cuando anteriormente se dijo que la concentración de  $\text{SO}_2$  en los ciclos de nitrógeno era proporcional a la velocidad de reacción en el punto o momento en

## PRODUCCION DE ANHIDRIDO SULFUROSO

cuestión, tal concentración se refería al gas efluente. La concentración a niveles más bajos del reactor es menor, en realidad, mucho menor que aquélla. Sin embargo, las condiciones de fluidificación fueron suficientemente similares en todos los ciclos, para que el mecanismo de circulación gaseosa fuera semejante en todos ellos. Esto equivale a decir que la concentración a cualquier nivel sería proporcional a la concentración del gas efluente. El efecto catalítico del  $\text{SO}_2$  sobre la velocidad de reacción está determinado por el valor medio de la concentración de este  $\text{SO}_2$  en el reactor. Careciendo de un conocimiento cuantitativo de la influencia del mecanismo de circulación gaseosa en el proceso de fluidificación sobre la mezcla vertical en sentido opuesto al de la corriente, un cálculo cuantitativo del efecto del  $\text{SO}_2$  en los ciclos de nitrógeno no puede efectuarse.

En los ciclos de la figura 3, la relación de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{FeS}$  fue, con mucho, en exceso de la teórica. A la luz de cuantos razonamientos se han hecho, se debería concluir que la disminución de pendiente de las curvas de la figura 3, a medida que el sulfuro reacciona, a presión constante de  $\text{SO}_2$ , se deberá a una especie de pérdida de actividad del sulfuro reaccionante, probablemente, debida a la acumulación de materia inerte sobre su superficie. Suponiendo que la velocidad de reacción del sulfuro pueda expresarse como una función potencial de la fracción que queda por reaccionar,  $-dW/W_0 \cdot d\theta = K (W/W_0)^m$ , donde  $K$  es una función de la presión parcial del  $\text{SO}_2$  y de la temperatura, los datos de la figura 3 indican que  $m$  es del orden de 2,5. Para una atmósfera de  $\text{SO}_2$  a  $800^\circ\text{C}$ ,  $K$  es 4,3.

Si se consideran los datos de la figura 1, puede verse que, más allá del punto de inflexión, la velocidad puntual es proporcional, aproximadamente, a la raíz cúbica de la presión parcial de  $\text{SO}_2$  en el gas que abandona el reactor. Naturalmente, esta relación debe considerarse como puramente empírica; sin embargo, permite evaluar el coeficiente de temperatura de la velocidad de reacción. En el intervalo de temperaturas entre  $800^\circ$  y  $900^\circ\text{C}$ , la velocidad de reacción, bajo condiciones comparables, aumenta aproximadamente 3,4 veces.

Se tienen algunos resultados auxiliares del trabajo experimental que es importante mencionar. Hasta  $900^\circ\text{C}$  no pudimos notar efecto alguno de oxidación del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sobre  $\text{FeS}$  utilizando nitrógeno como gas fluidificante (11). Sin embargo,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oxida rápidamente  $\text{FeS}_2$ , produciendo grandes cantidades de  $\text{SO}_2$ . Este hecho se debe, indudablemente, a la reacción del azufre desprendido, en la descomposición térmica de la pirita, con el óxido de hierro. Mayor luz sobre la naturaleza de esta reacción arroja el hecho de que el  $\text{FeS}$  fluidificado con  $\text{SO}_2$  a  $900^\circ\text{C}$ , desprende

## PRODUCCION DE ANHIDRIDO SULFUROSO

entre uno y dos por ciento de vapor de azufre que pasa al gas effuyente, cantidad que corresponde, aproximadamente, al equilibrio químico (5). La introducción de  $Fe_3O_4$  junto con el  $FeS$ , no ejerce efecto alguno sobre la interacción de  $FeS$  y  $SO_2$ . La adición de pirita a un lecho de  $Fe_2O_3$ , fluidificado con nitrógeno, produce una reacción muy rápida al principio. El azufre destilado se oxida a  $SO_2$  prácticamente con la misma rapidez con que se forma. El  $FeS$  residual se oxida entonces mucho más lentamente, como se mostró en los resultados experimentales anteriormente reseñados. La producción de  $SO_2$  por oxidación con óxidos de hierro requiere la presencia de  $Fe_2O_3$ . Si el contenido en oxígeno del óxido de hierro utilizado desciende hasta el correspondiente a  $Fe_3O_4$ , éste no puede continuar oxidando el  $FeS$ . Aunque se puede oxidar el vapor de azufre de cualquier origen con  $Fe_3O_4$ , la oxidación es incompleta. Para alcanzar una operación satisfactoria se requiere, al menos, un pequeño exceso de  $Fe_2O_3$ , el cual se reduce solamente a  $Fe_3O_4$ . Desde un punto de vista químico, los hechos anteriores concuerdan perfectamente con los datos sobre energías libres que se encuentran en la bibliografía (2,5).

### OXIDACION DE $Fe_3O_4$ CON AIRE

El éxito del proceso, en cuestión, depende de la posibilidad de reoxidar el óxido de hierro consumido al estado férrico. Se demostró experimentalmente que fluidificando  $Fe_3O_4$  u óxido de hierro consumido en corriente de aire, la reoxidación se produce, inicialmente, con extrema rapidez aun a temperaturas tan bajas como  $700^\circ C$ . En un lecho de sólo 25 cm. de espesor, con una corriente de aire de 21,3 cm. por segundo de velocidad, solamente se apreciaron indicios de oxígeno en el gas effuyente al principio del ciclo (11). Es cierto que la concentración de oxígeno en el gas effuyente, empieza a elevarse antes que la oxidación del hierro sea completa. Sin embargo, la elevación de la concentración de oxígeno es muy rápida, y en sólo pocos minutos el hierro del lecho pasa, en su mayor parte, al estado férrico.

En la figura 5 se representa la razón molar de oxígeno a nitrógeno, que se obtiene por análisis del gas effuyente, en función del tiempo, con los datos de un ciclo en que  $Fe_3O_4$  impuro fue oxidado, fluidificándolo en corriente de aire, a presión normal y temperatura de  $900^\circ C$ . La carga original fué de 35,5 gramos de óxido. El gasto gaseoso se mantuvo prácticamente constante; referido a nitrógeno fue de 0,0257 moléculas

PRODUCCION DE ANHIDRIDO SULFUROSO

gramo por minuto. La concentración de oxígeno, extremadamente baja en las etapas iniciales del ciclo, así como la rápida elevación de aquélla, al cabo de aproximadamente tres minutos, hasta alcanzar un valor asintótico con la concentración de oxígeno del aire de fluidificación, fueron impresionantes.

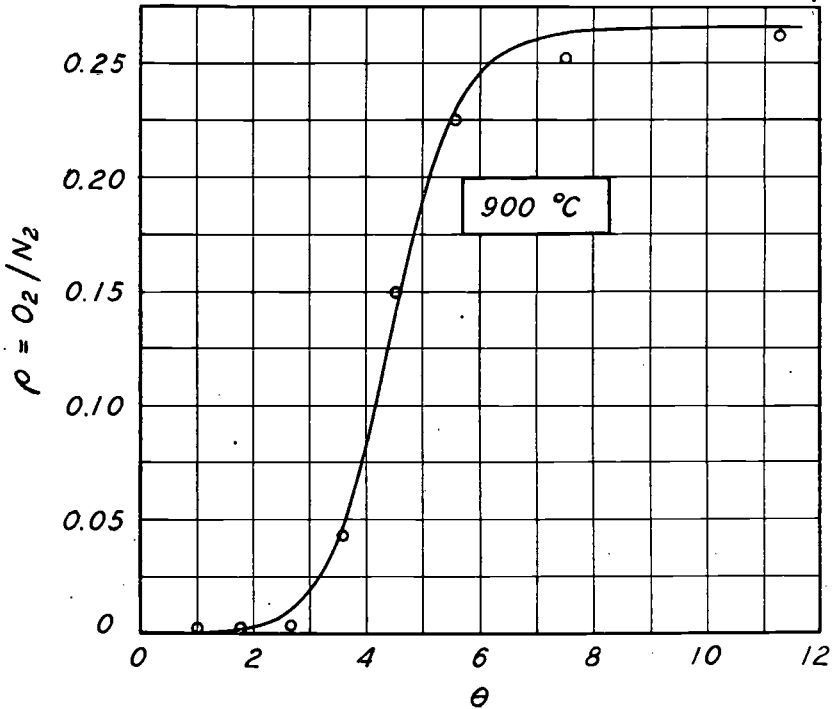


FIG. 5.—Oxidación de  $Fe_3O_4$  con aire.  
Relación,  $\rho$ , de  $O_2/N_2$  en el gas de salida al tiempo,  $\theta$ , en minutos.

Llamemos  $\pi$  la presión total,  $N$  el gasto de nitrógeno,  $n$  el gasto de oxígeno a través de cualquier sección específica del lecho y  $Q$  el número total de mols. de  $Fe_3O_4$  no oxidado que permanece en el lecho al tiempo  $\theta$ . No olvidemos que la mezcla de sólidos en un lecho como éste es excelente, pero que la mezcla vertical del gas es limitada. Si se considera que la velocidad de oxidación es proporcional a la presión parcial de oxígeno,  $p$ , en cualquier punto del lecho y a la cantidad de  $Fe_3O_4$  no oxidado presente,

PRODUCCION DE ANHIDRIDO SULFUROSO

$$\frac{-dn}{dQ} = kp = k \pi \frac{n}{N+n}$$

Esta ecuación integrada da:

$$\ln \frac{0,266}{\rho} + 0,266 - \rho = \frac{K\pi Q}{N}$$

donde  $\rho$  es el valor de la relación  $O_2/N_2$ ,  $n/N$ , en el gas de salida.

Un balance de oxígeno proporciona la relación

$$-\frac{dQ}{d\theta} = 4(0,266 N - n)$$

Combinando estas dos ecuaciones con eliminación de  $Q$ , resulta:

$$\ln \frac{\rho}{\rho_0} + 1,266 \ln \frac{0,266 - \rho_0}{0,266 - \rho} = 1,064 K\pi\theta,$$

donde  $\rho_0$  es el valor de  $\rho$  a  $\theta = 0$ .

Utilizando la ecuación última pueden calcularse  $K$  y  $\rho_0$  por aproximaciones sucesivas ajustándose a los datos experimentales de la figura 5. La curva suave de la figura 5, se calculó a partir de la ecuación, utilizando las constantes,  $K = 1,8$  y  $\rho_0 = 6,59 \cdot 10^{-5}$ . Sustituyendo estos valores en la primera ecuación resulta  $Q_0 = 0,1223$  mols. de  $Fe_3O_4$  inicial.

Un examen de la figura 5 muestra que la ecuación se ajusta a los datos, dentro del error experimental, durante los primeros seis minutos. Después de este tiempo todos los puntos experimentales son bajos. Aparentemente la reactividad del  $Fe_3O_4$  decrece al prolongarse la oxidación. En este aspecto, actúa como el  $FeS$ . Los datos indican que, aproximadamente, cinco por ciento del total del  $Fe_3O_4$  original permanece inactivo, exigiendo tiempos mucho mayores para completar la oxidación. Puesto que el valor  $Q_0$  arriba indicado, se obtuvo a partir de los datos en las etapas primeras de oxidación, el  $Fe_3O_4$  original, deducido por datos de desaparición de  $O_2$ , será aproximadamente 0,129 mols. ó 29,9 gramos. Como el óxido original total utilizado en la reacción fué 35,5 gramos, estos datos

## PRODUCCION DE ANHIDRIDO SULFUROSO

de velocidad de absorción de oxígeno, indican un contenido de alrededor de 84 por 100 de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

El contenido en azufre del polvo, después de la oxidación con aire, puede ser reducido a un valor de, aproximadamente, 0,1 por 100, probablemente presente en la forma de trióxido adsorbido. Sin embargo, una eliminación tan completa como esa requiere una permanencia del polvo en la cámara de oxidación de dos a tres horas.

## CARACTERÍSTICAS DE LA FLUIDIFICACIÓN

El comportamiento de los sólidos utilizados en este proceso durante la fluidificación es muy satisfactorio. La tendencia a la formación de zonas de polvo interrumpidas en el lecho («slugs») o a la formación de canales es muy pequeña, siempre que las velocidades gaseosas se mantengan a niveles apropiados, entre 0,15 y 0,3 metros por segundo, a ser posible, entre 0,18 y 0,24 metros por segundo. Velocidades inferiores pueden producir la formación de canales. Podrían utilizarse velocidades mayores, pero a costa de una menor densidad de polvo en el lecho, a no ser que se prevea un dispositivo para la eliminación del polvo arrastrado por el gas effuyente y su recirculación, a través del reactor a las velocidades elevadas consiguientes. Ciertamente, si los óxidos son muy reducidos, sus condiciones de fluidificación son afectadas apreciablemente; pero, como más arriba quedó indicado, la química del proceso sólo exige un grado de reducción por encima del correspondiente a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . En estas condiciones la fluidificación no ofrece dificultad.

## PROYECTADO

Desde el punto de vista de proyectado, los datos relevantes para el reactor aparecen en la curva de la figura 3, y para el regenerador en la de la figura 5.

Continuamente, se genera gas en el reactor. Si se proyectara éste para una velocidad de entrada, por la parte inferior, del gas recirculado, de 0,18 metros por segundo, y una velocidad de salida, por la parte superior, de 0,24 metros por segundo, se tendría una evolución neta de gas de 0,06 metros cúbicos, por metro cuadrado de sección transversal del reactor, por segundo. Si se operara a  $800^\circ\text{C}$ , aquella evolución supondría una pro-

## PRODUCCION DE ANHIDRIDO SULFUROSO

ducción de  $\text{SO}_2$  de 2,46 mols. Kg. de  $\text{SO}_2$  (158 kgs.) por metro cuadrado por hora, esto es, 3,79 toneladas métricas de gas por metro cuadrado por día de 24 horas. Estas cifras son válidas cualquiera sea la fuente de azufre.

### COMBUSTIÓN DE AZUFRE

Utilizando azufre, como materia prima, se pueden emplear lechos de polvo de poco espesor. Como se ha indicado, nosotros hemos operado felizmente con lecho de 1,25 metros de espesor, pero no es conveniente permitir que la relación de espesor de lecho a diámetro del reactor descienda a niveles muy inferiores a dos. En reactores mayores puede resultar, por tanto, necesario incrementar el espesor del lecho.

Las exigencias estequiométricas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para estos reactores, son, aproximadamente, 2.400 kgs. por metro cuadrado de sección del reactor por hora. La densidad del lecho es, aproximadamente, 826 kgs. por metro cúbico. Por tanto, suponiendo una profundidad de lecho de dos metros, el tiempo teórico mínimo de residencia del óxido recirculado en el lecho es de 0,7 horas. Este tiempo debería incrementarse lo suficiente para garantizar un exceso adecuado de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en el reactor, en todo momento, a ser posible, hasta cifras no inferiores a una hora, aumentando el espesor del lecho a unos tres metros. El calor requerido por el reactor se suministra fácilmente, en forma de calor sensible, por el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  recirculado desde el regenerador.

### REGENERACIÓN

La reoxidación del óxido de hierro en el regenerador requiere, teóricamente, 2,46 mols. Kg. de oxígeno. Como se indicó anteriormente, operando cuidadosamente y utilizando lechos de espesor razonable, la reoxidación puede conseguirse utilizando muy pequeño exceso de aire. El aire teórico correspondiente a un metro cuadrado de sección transversal del generador es 11,7 mols. Kg. por hora ó 0,286 metros cúbicos por segundo a la temperatura ( $800^\circ \text{C}$ ) y presión del reactor. La introducción de este aire en el regenerador, a una velocidad lineal de 0,24 metros por segundo, requiere una sección transversal del regenerador de 1,19 metros cuadrados por cada metro cuadrado del reactor. Esta cifra deberá incrementarse utilizando un factor de seguridad, que prevea la incompleta

## PRODUCCION DE ANHIDRIDO SULFUROSO

utilización del oxígeno del aire, un factor que será cada vez más pequeño a medida que crezcan el espesor del lecho y la relación de dicho espesor al diámetro. Un factor superior a 1,5 será rara vez necesario.

Una respuesta más específica nos la ofrecen los datos de la figura 5. Consideremos que se desee asegurar un 90 por 100 de reoxidación del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , a  $900^\circ \text{C}$ , utilizando presión atmosférica y una densidad de lecho de 826 kgs. por metro cúbico, no permitiendo, al mismo tiempo, una cantidad de oxígeno superior al 1 por 100 en el gas efluyente. Tómese como base un metro cuadrado de sección transversal del regenerador, y considérese como gasto de entrada de aire permisible 0,21 metros por segundo, o sea 0,131 mols. Kg. por minuto. El valor de  $N = 79$  por 100 de éste, o sea 0,104 mols. Kg. por minuto. El gasto de oxígeno en el gas efluyente,  $n$ , es un noventa y nueveavo de éste, o sea 0,00105. Sustituyendo estos valores en la ecuación de velocidad de oxidación del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , se obtiene un valor de  $Q$  de 0,203 moléculas kilogramo, es decir, 47 kgs. Sin embargo, puesto que debido a lo indicado con anterioridad, aproximadamente, un 5 por 100 del óxido residual es relativamente inerte frente al oxígeno, el peso total de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en el lecho vendrá a ser, aproximadamente, doble de esta cifra, o sea 94 kgs. Puesto que el porcentaje en peso de óxido magnético, en una masa oxidada en su 90 por 100 de óxidos puros, es 9,69 por 100, y puesto que la densidad del lecho es 826 kgs. por metro cúbico, el volumen del lecho debe ser 1,17 metros cúbicos, cantidad que representa, también, numéricamente, la altura en metros del lecho. Para asegurar una buena fluidificación, el espesor deberá ser, al menos, de dos metros. Las unidades de reoxidación proyectadas adecuadamente y bien operadas, tienen capacidad elevada y excelente utilización de oxígeno.

## TOSTACIÓN DE PIRITAS

Utilizando  $\text{FeS}_2$  como fuente de azufre y las mismas limitaciones de velocidad, es evidente que la capacidad de producción neta, por metro cuadrado de sección transversal de reactor, es la misma que en el caso precedente, es decir, 2,46 mols. Kg. de  $\text{SO}_2$  por hora. Sin embargo, en este caso, el problema de proyectado se complica por el hecho de que la velocidad de oxidación del  $\text{FeS}$  que resta después de la descomposición térmica de la pirita, es muy pequeña en comparación con la velocidad de oxidación del azufre destilado. Conviene, si es posible, no intentar desprender todo el azufre de la pirita en forma de  $\text{SO}_2$  en el generador, sino



PRODUCCION DE ANHIDRIDO SULFUROSO

agotar, posteriormente, el azufre residual en el óxido, en el regenerador, al llevar a cabo la reoxidación. Considérese, por el momento, que se desee un desprendimiento de 80 por 100 del azufre total de la piritita en el generador, recuperando el 20 por 100 restante, como gas diluido, en el regenerador. Esto equivale a dejar, por cada molécula gramo de piritita alimentada en el reactor, 0.4 mols. de FeS, que pasarán, con el polvo, hacia el regenerador, es decir, que en el generador solamente se oxidaría el 60 por 100 del FeS formado por descomposición térmica de la piritita. El significado de cuanto antecede en relación con el proyectado del reactor, puede apreciarse con los datos representados en la figura 3, pero estos datos deberán corregirse teniendo en cuenta la diferencia entre las condiciones de operación de carga, que representa dicha figura y las de operación continua de la instalación industrial (4).

Aceptando que la disminución en la velocidad de oxidación del FeS, a medida que la reacción transcurre, puesta de manifiesto para operación de carga en la figura 3, es debida a la historia (pasado) de las partículas de sulfuro y no a los cambios de concentración de FeS en el lecho, el proyectado de un reactor de lecho fluidificado para operación continua, debe hacerse teniendo en cuenta este hecho. Para calcular la capacidad volumétrica de un reactor, operando de modo continuo a presión atmosférica con SO<sub>2</sub> recirculado a 800° C, considérese una pequeña unidad de FeS que se introduce en un momento determinado, que consideraremos como tiempo  $\theta = 0$ . Ignoremos, por el momento, el resto de FeS en el lecho y sigamos la historia de esa unidad. Sea Z la fracción del hierro en esta unidad que permanece en el lecho al cabo del tiempo  $\theta$ , y y la fracción de este hierro que queda como sulfuro no oxidado. En la figura 3, y viene dada en función de  $\theta$ . Representemos por  $\alpha$  la velocidad espacial, esto es, la velocidad de alimentación, expresada como volumen de polvo alimentado, medido a la densidad del lecho, dividido por el volumen de polvo en el lecho ( $\alpha$  es la recíproca del tiempo de residencia del polvo). El sulfuro que abandonó el lecho, como tal, expresado como fracción de la cantidad original, es  $u$ . Resulta evidente (1)  $-dZ = \alpha Z d\theta$  y (2)  $du = -y dZ$ . De donde:

$$u = \int_{\theta = 0}^{\theta = \infty} \alpha y e^{-\alpha \theta} d\theta$$

Esta expresión nos da  $u$  en función de  $\alpha$ . Puesto que en operación con-

## PRODUCCION DE ANHIDRIDO SULFUROSO

tinua la historia de todos los elementos de alimento es la misma, esta función es la relación operativa entre  $u$  y el tiempo de residencia.

Por integración gráfica, para las condiciones de la figura 3, resulta un tiempo de residencia de, aproximadamente, 0,9 horas para conseguir un 60 por 100 de oxidación del FeS.

El estudio de estas relaciones pondrá de manifiesto que la operación continua de un simple lecho es un procedimiento poco efectivo de asegurar la oxidación completa del FeS. Gran parte del FeS abandona el lecho después de un tiempo de residencia muy breve, siendo aun muy reactivo, pero antes de que haya tenido tiempo de oxidarse. La operación de carga es un procedimiento mucho mejor para alcanzar una oxidación elevada del FeS. La conversión puede esperarse se ajuste, entonces, a la figura 3.

Se ha considerado que por cada mol. de  $\text{FeS}_2$  que entra en el generador, se desprenden 1,6 mols. de  $\text{SO}_2$  en él. Estequiométricamente se requieren, pues, dos mols. de  $\text{O}_2$  ó 12 mols. de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  procedentes del regenerador. Suponiendo que se suministre al generador un exceso del 100 por 100 de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , y que la reoxidación del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en el regenerador es sólo del 90 por 100, se deduce que estequiométricamente será necesario un flujo de 4.270 kgs. de sólidos, desde el generador al regenerador, por cada mol. de  $\text{FeS}_2$  que se alimente en el primero. Por metro cuadrado de sección del generador por hora, esta cantidad deberá multiplicarse por la relación 2,46/1,6. Para conseguir un tiempo de residencia de 0,9 horas, el resultado deberá multiplicarse por este factor, dando 5,910 quilogramos de sólidos por metro cuadrado de reactor. Esta cantidad corresponde a  $5,910/826 = 7,15$  metros cúbicos, o sea un espesor de lecho de 7,15 metros.

Este espesor de lecho considerable y la caída de presión del gas necesaria para su fluidificación, junto con la producción de 20 por 100 del  $\text{SO}_2$  total en forma diluída (3,5 por 100) en el gas del regenerador, es el precio que debe pagarse por utilizar piritas como materia prima de azufre en vez del azufre mismo. Sin embargo, este precio, relativamente bajo, aun puede reducirse utilizando temperaturas más elevadas, si ello es posible, con la pirita de que se trate, o utilizando menor exceso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Debe recordarse que el comportamiento de estos sólidos depende tanto de la composición como de la estructura física, y, por lo tanto, de su origen e historia. Los datos numéricos que se han dado deben considerarse como típicos de los materiales utilizados, pero para completa garantía en el proyectado de instalaciones deberán obtenerse los correspondientes datos experimentales con el material que vaya a utilizarse.

## PRODUCCION DE ANHIDRIDO SULFUROSO

### CONSIDERACIONES GENERALES

Las características básicas de la técnica de polvo fluidificado, debidamente aplicada, son: (1) mezcla íntima del polvo, desde la parte inferior a la superior del lecho; (2) elevada concentración de polvo por unidad de volumen (y de aquí, elevada relación de masas de sólido a gas y gran superficie interfacial por unidad de volumen); (3) posibilidad de una elevada velocidad de circulación de sólidos a través del lecho, y, finalmente (4), operación suave, fácilmente controlable, con pocas o ninguna partes móviles, y con un mínimo de desgaste en la instalación. Como consecuencia de estas características, la operación ofrece ventajas importantes. Proporciona uniformidad de temperatura en toda la zona de reacción, evitando sobrecalentamientos localizados, circunstancias nunca alcanzables, hasta ahora, en operaciones industriales de escala similar. Permite alcanzar un control seguro de la temperatura en función del tiempo. Utilizando el polvo como transportador de calor, permite el suministro o eliminación del mismo sin necesidad de la transmisión de aquél a través de las paredes del reactor. La carga circulante puede actuar, también, como vehículo de componentes químicamente activos. Un reactor determinado puede ofrecer capacidad elevada, aun para reacciones lentas por unidad de superficie interfacial. Esta técnica se adapta tanto a operaciones continuas como intermitentes o de carga, y a escalas muy diferentes de producción.

El método tiene limitaciones que conviene tener presentes. La capacidad de circulación gaseosa está limitada por el hecho de que, aunque la velocidad del gas debe ser bastante elevada para asegurar la turbulencia del lecho, no debe ser excesivamente alta a fin de mantener una adecuada densidad de polvo en el mismo. La caída de presión del gas, equivalente al peso del polvo, es inevitable. Debe preverse un mecanismo para la eliminación del polvo que acompaña al gas efluyente, y si las velocidades de gas son muy elevadas, para su recirculación por el lecho. Ahora bien, cuando se trate de reacciones que suponen interacción química o térmica de gases y sólidos, en especial, que requieran gran área interfacial, estrecho control de temperatura aun en presencia de efectos caloríficos considerables (especialmente a temperaturas muy elevadas), resistencia a corrosión y altas velocidades de circulación de sólidos a través de la zona de reacción, la industria química está encontrando en

## PRODUCCION DE ANHIDRIDO SULFUROSO

la técnica de polvo fluidificado un método de operación importante, aplicable a una gran diversidad de problemas.

### BIBLIOGRAFIA

- (1) Baxter, G. P. y Hoover, C. R., *Journ. Am. Chem. Soc.*, *34*, 1.657 (1912).
- (2) Chipman, J., y Murphy, D. W., *Ind. Eng. Chem.*, *25*, 319 (1933).
- (3) Gilliland, E. R., y Mason, E. A., *Ind. Eng. Chem.*, *41*, 1.191 (1949).
- (4) Kalbach, J. C., *Chem. Eng.*, *54*, No. 2, 136 (1947).
- (5) Kelly, K. K., «The Thermodynamic Properties of Sulfur and its Inorganic Compounds», U. S. Dept. Interior, Bur. Mines, Bul. 406, 29-44, 126-137 (1938).
- (6) Martín, F., y Fuchs, Z., *Anorg. Chem.*, *125*, 312 (1922).
- (7) Murphree, E. V., Fischer, H. G. M., Gohr, E. V. Sweeney, W. J., y Brown, C. L., *A. P. I. proc.*, *24*, No. 3, 91 (1943).
- (8) Murphree, E. V., Brown, C. L., Fischer, H. G. M., Gohr, E. V. y Sweeney, W. J., *Ind. Eng. Chem.*, *35*, 768 (1943).
- (9) Murphree, E. V., Brown, C. L., Gohr, E. J., Jahnig, C. E., Martin, H. Z., y Tyson, C. W., *Trans. Am. Institute Ch. Eng.* *XLI*, 19 (1945).
- (10) Rudolfs, W. Jr., *Chem. Eng. Dept. Thesis, Massachusetts Institute of Technology* (1947).
- (11) Smith, V. C., y Revoir, W. H., Jr., *Chem. Eng. Dept. Thesis, Massachusetts Institute of Technology* (1948).
- (12) Tscherswinsky, P., Halferdahl, A. C., Dieschlag, E., y Horn, E., *Centr. Min.* *199* (1927).
- (13) White, F. S., *Am. Chem. Soc. Symposium*, Dec. 28-29 (1948).
- (14) Wokler, L., Martin, F., y Schmidt, E., Z., *Anorg. Chem.*, *127*, 289 (1923).

Este trabajo fué presentado en el XXII Congreso Internacional de Química Aplicada, celebrado en Barcelona en octubre de 1949.