

.3



230167

230167

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACION DEL SULFURO DE HIDROGENO, SOLO O CONJUNTAMENTE CON ANHIDRIDO CARBONICO Y OTROS GASES ACIDOS, DE MEZCLAS GASEOSAS QUE LO CONTIENEN", a favor de S.p.A. "VETROCOKE", de nacionalidad italiana, domiciliada en TURIN, (Italia), Corso Vittorio Emanuele, 8.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la eliminación del sulfuro de hidrógeno, solo o conjuntamente con anhídrido carbónico y otros gases ácidos, de mezclas gaseosas que lo contienen.

5. Es sabido que en el estado actual de la técnica, los numerosos procedimientos propuestos y utilizados para la eliminación del sulfuro de hidrógeno de mezclas gaseosas que lo contienen, mediante lavado con líquidos absorbentes, hasta ahora no han resuelto el problema de modo satisfactorio ya
10. que la absorción del sulfuro de hidrógeno nunca es total y no



230167

puede ser conducida a temperaturas elevadas. Por otra parte, éstos son perjudicados o francamente obstaculizados por la presencia de anhídrido carbónico en las mezclas gaseosas a depurar. Dicho anhídrido carbónico, en algunos procedimientos, es absorbido junto con el sulfuro de hidrógeno aumentando el consumo de calor necesario para la regeneración y diluyendo el sulfuro de hidrógeno absorbido, mientras que otros procedimientos, tal como por ejemplo el llamado Thylox, no son aplicables cuando el anhídrido carbónico supera la concentración del 10-15%.

El presente procedimiento, a diferencia de todo lo conocido, permite eliminar de manera total el sulfuro de hidrógeno, solo o aunque esté en presencia de anhídrido carbónico en concentraciones sensibles, o bien junto con éste y otros gases ácidos, operando ya sea en frío ya sea en caliente, y tanto a presión atmosférica como bajo presión, y es, por otra parte, completamente selectivo en lo que se refiere a la separación entre el sulfuro de hidrógeno y el anhídrido carbónico.

El procedimiento consiste en una fase de absorción en la que las mezclas gaseosas que contienen sulfuro de hidrógeno, acompañado del modo que sea de anhídrido carbónico, son tratadas con una solución alcalina que, en las condiciones de marcha normal, contiene como substancia activa compuestos no sulfurados del arsénico, es decir arseniato alcalino y fundamentalmente anhídrido arsenioso libre (arsenito), las cuales fijan el sulfuro de hidrógeno bajo la forma de sulfuro de arsénico trivalente (tioarsenito), y en una fase de regeneración en la que la solución agotada es reactivada por transformación del sulfuro de arsénico en anhídrido arsenioso. Además, la can-



230167

tividad de anhídrido arsenioso presente en fase de absorción es a lo menos suficiente para fijar el sulfuro de hidrógeno bajo la forma de sulfuro de arsénico trivalente.

La fase de regeneración en el presente procedimiento es efectuada con métodos aptos para retransformar el sulfuro de arsénico en anhídrido arsenioso, siguiendo dos variantes según la forma en que se quiere recuperar el azufre absorbido.

5. Según la primera variante la solución agotada procedente de la absorción y que contiene sulfuro de arsénico trivalente (tioarsenito) es sometida a enfriamiento o bien disminución de su alcalinidad, preferiblemente bajo el efecto de la acción acidificante del anhídrido carbónico (que puede ser, incluso, el contenido o presente en dicha mezcla gaseosa a depurar), o bien a ambos tratamientos indicados, de modo que se separa sulfuro de arsénico trivalente en estado sólido, el cual es tostado con producción de anhídrido sulfuroso destinado a otros usos, y de anhídrido arsenioso que es devuelto a la solución absorbente para devolverle la actividad primitiva.

10. Según la otra variante la solución agotada procedente de la absorción y que contiene sulfuro de arsénico trivalente (tioarsenito), es regenerada mediante una serie de operaciones en la que, fundamentalmente, es puesta en presencia de arseniato y después sometida a disminución de su alcalinidad preferiblemente por efecto de la acción acidificante del anhídrido carbónico (que incluso puede ser el contenido o presente en la propia mezcla gaseosa a depurar), por lo que, a base de una reacción de nuevo tipo encontrada por la solicitante, el sulfuro de arsénico (tioarsenito) separa azufre elemental y regenera en el seno de la propia solución anhídrido arse-

15.  
20.  
25.  
30.

230167 - 3 A



nioso libre (arsenito) cerrando así el ciclo.

5. Es sabido que el arsénico ha sido utilizado ya en otro procedimiento llamado Thylox, que, no obstante, se basa sobre la propiedad de los compuestos sulfurados del arsénico pentavalente (oxitioarseniato y tioarseniato), mientras que el procedimiento presente se basa sobre la propiedad de los compuestos no sulfurados del arsénico y, fundamentalmente, del anhídrido arsenioso (arsenito trivalente).

10. En la fase de absorción el arsénico trivalente actúa de manera mucho más activa que el pentavalente. La eliminación del sulfuro de hidrógeno se verifica de manera completa, incluso en caliente, y con rapidez extrema. En la práctica industrial la absorción es efectuada en torres de relleno o de platos, o bien en aparatos más económicos en los cuales el gas borbotea brevemente en el líquido.

15. Las soluciones alcalinas en las que el anhídrido arsenioso, y en general los compuestos no sulfurados del arsénico, es disuelto, pueden ser de naturaleza inorgánica como las de los carbonatos, fosfatos, arseniats, boratos, etc., de los metales alcalinos y del amonio, o de naturaleza orgánica como fenatos, etanolamina, etc.

20. La alcalinidad de la solución puede ser variada dentro de amplios límites y es regulada en relación a la presión parcial del anhídrido carbónico en el gas, y en relación a la variante escogida para la regeneración de la solución y a las condiciones en que ésta se efectúa.

25. La presencia de arseniato en la solución absorbente, tal como será explicado en seguida, es importante cuando el sulfuro de hidrógeno es acompañado de anhídrido carbónico en la mezcla a depurar, y especialmente cuando se desea la eliminación simultánea de éste, por el hecho de que el arseniato
- 30.



230167

- reacciona con el sulfuro de arsénico (tioarsenito) con formación de arsenito y oxitioarseniato y evita que la presencia de anhídrido carbónico provoque la precipitación de sulfuro de arsénico en la fase de absorción. Por tanto, la cantidad de anhídrido arsenioso que, tal como se ha indicado anteriormente, en la fase de absorción ha de ser a lo menos suficiente para fijar al sulfuro de hidrógeno en forma de sulfuro de arsénico, comprenderá ya sea la contenida en la solución a la entrada de la fase de absorción, o bien aquella que se origina del arseniato durante la propia absorción. Dicha cantidad será designada en lo que sigue con la denominación "presente en la fase de absorción". Es muy aconsejable el empleo de soluciones que contienen anhídrido arsenioso en fuerte exceso con el que se tiene una absorción más rápida y más seguramente completa; el exceso de anhídrido arsenioso sirve también para descomponer útilmente el tiosulfato alcalino que se forma eventualmente a causa de reacciones secundarias y es, finalmente, deseable cuando el procedimiento es aplicado para la absorción simultánea del sulfuro de hidrógeno y del anhídrido carbónico.
5.  
10.  
15.  
20.

- La primera variante de la regeneración de las soluciones agotadas se basa sobre la constatación precedente de experiencias conducidas al efecto por la solicitante, de que la solubilidad del sulfuro de arsénico en las soluciones alcalinas disminuye con la temperatura. A este propósito la solicitante ha realizado una instalación industrial en la que la eliminación del sulfuro de hidrógeno es efectuada mediante absorción en caliente con soluciones alcalinas que contienen anhídrido arsenioso; la solución, e la salida de la absorción, es enfriada, con separación de sulfuro de arsénico sólido, el
25.  
30.



230167

cual es luego tostado, según métodos conocidos, con producción de anhídrido sulfuroso y de anhídrido arsenioso, siendo este último reciclado.

5. Sucesivamente la solicitante ha constatado que una tal solución absorbente no se adapta igualmente bien a diversas condiciones de funcionamiento. Por ejemplo, se ha encontrado que una solución de carbonato sódico, de concentración similar a 75 g  $\text{Na}_2\text{O}/\text{l}$ , que contiene anhídrido arsenioso, empleada en la eliminación del sulfuro de hidrógeno a la presión de
10. 12 at y a  $90^\circ\text{C}$ , de una mezcla gaseosa que contiene el 25% de anhídrido carbónico, separa por enfriamiento sulfuro de arsénico mientras que esta separación no se verifica en el caso de que la misma solución sea empleada para la eliminación del sulfuro de hidrógeno de un gas de cokería a presión atmosférica.
15. En dicho ejemplo, la diversidad de comportamiento es debida al hecho de que en el primer caso la solución está realmente constituida por una mezcla carbonato-bicarbonato, mientras que en el segundo caso está realmente constituida, prácticamente por carbonato solo.
20. En la práctica industrial ha resultado evidente la conveniencia de emplear soluciones absorbentes diversas según las condiciones en que se produce la absorción del sulfuro de hidrógeno.
25. En los casos en que la mezcla a depurar sea rica en anhídrido carbónico o se encuentre bajo presión, por lo que durante el lavado exista una apreciable presión parcial del mismo, se emplea soluciones de alcalinidad relativamente elevada, como por ejemplo las de carbonato sódico o potásico. En los casos en que la mezcla a depurar contenga poco anhídrido
30. carbónico, o siempre que su presión parcial sea baja, la so-



230167

licitante emplea una solución absorbente de alcalinidad menor a la que corresponde a los carbonatos alcalinos, esto es, disuelve anhídrido arsenioso en una solución que contiene, en proporciones varias, sales neutras y sales ácidas de los metales alcalinos, con eventual adición de compuestos orgánicos o inorgánicos que tamponan el pH.

5.

Así, por ejemplo, en el caso de depuración de gas de cokería (con  $\text{CO}_2 = 1.8\%$  aproximadamente) a presión atmosférica, se obtiene resultados óptimos empleando como líquido absorbente una solución que contiene cerca de 20 partes de fosfato terciario ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) con 80 partes de fosfato secundario ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), o bien cerca de 40 partes de arseniato terciario ( $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ ) con 60 partes de arseniato secundario ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ ).

10.

La solicitante, prosiguiendo sus investigaciones, ha constatado que la solubilidad del sulfuro de arsénico disminuye con la disminución de la alcalinidad de las soluciones empleadas, y ha podido conseguir un perfeccionamiento sucesivo del presente procedimiento, el cual consiste en el hecho de provocar la separación del sulfuro de arsénico, ya no por enfriamiento de la solución sino por disminución de su alcalinidad.

15.

20.

El método preferido para obtener esta disminución de la alcalinidad consiste en tratar la solución procedente de la absorción con anhídrido carbónico en estado puro o diluido con otros gases, por borboteo o por contacto, con o sin presión. La acción del anhídrido carbónico es tal que el sulfuro de arsénico se precipita rápidamente de forma completa.

25.

En el caso de emplear soluciones alcalinas de sales amoniacales, la deseada reducción de alcalinidad puede ser obtenida eliminando de la solución, según métodos conocidos,

30.



230167

• 3

una parte del amoníaco.

Estas operaciones, tratamiento con anhídrido carbónico, o bien separación de amoníaco que, en lo que sigue serán indicadas con el término "acidificación", permiten la separación de sulfuro de arsénico en estado sólido, sin necesidad de enfriamiento; por consiguiente la fase de absorción y la de separación del sulfuro de arsénico pueden producirse a la misma temperatura, evitándose así todo consumo de calor para el desarrollo del ciclo.

5.

10.

Evidentemente es posible, siempre que se desee, efectuar el enfriamiento y la acidificación simultáneamente, con lo que evidentemente se suman los efectos.

Por consiguiente, el esquema de operaciones del presente procedimiento sobre la base de la primera variante de regeneración está constituido como sigue:

15.

- Fase de absorción tal como se ha especificado anteriormente: la alcalinidad de la solución es regulada, preferiblemente, de modo que sea apenas suficiente para mantener en solución el sulfuro de arsénico en las condiciones de temperatura, presión, porcentaje de anhídrido carbónico, que entran en la fase de absorción, tales que determinen con facilidad la separación del sulfuro de arsénico en la siguiente fase sucesiva de regeneración.

20.

- Fase de regeneración en la que la solución agotada es reactivada por transformación del sulfuro de arsénico en anhídrido arsenioso, la cual comprende:

25.

a) Operación de enfriamiento, en la que el sulfuro de arsénico es precipitado en el estado sólido de la solución procedente de la absorción.

30.

O bien:



230167

3

- b) Operación de acidificación en la que la solución agotada procedente de la absorción separa sulfuro de arsénico en estado sólido mediante disminución de su alcalinidad.
- c) Operación de tostado en la que el sulfuro de arsénico procedente de la operación a) o b) es oxidado con producción de anhídrido sulfuroso (que es enviado a otros usos) y de anhídrido arsenioso que es reciclado en la fase de absorción.

5.

Tal como se ha indicado anteriormente, las operaciones

10.

a) y b) pueden sumar conjuntamente sus efectos.

Siempre que se desee utilizar para la acidificación el propio anhídrido carbónico contenido en la mezcla gaseosa a depurar, basta llevar las cosas de modo que la solución absorbente sea mantenida en contacto con la mezcla a depurar durante un tiempo suficientemente largo para que, además de la absorción del sulfuro de hidrógeno, se produzca también la separación del sulfuro de arsénico por efecto de la acción acidificante del anhídrido carbónico, por lo cual, en definitiva, la fase de absorción y la operación de acidificación se producen en el mismo aparato.

15.

20.

La segunda variante utilizada por la solicitante para la regeneración de la solución agotada consiste, tal como se ha indicado, en el empleo de una reacción desconocida hasta ahora, según la cual el sulfuro de arsénico (tiarsenito), producido en la absorción, reacciona en fase líquida con arseniato alcalino por disminución de alcalinidad de la solución, por ejemplo por la acción acidificante del anhídrido carbónico, con la característica especial reivindicada en el presente procedimiento, de poder utilizar **directa** o **indirectamente** el propio anhídrido carbónico contenido en la mezcla

25.

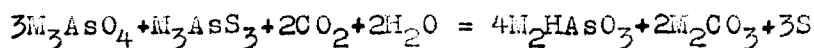
30.



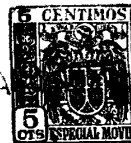
230167 · 3

gaseosa a depurar.

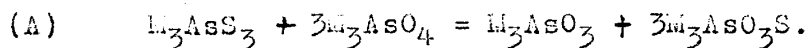
La acción del anhídrido carbónico puede ser representada por la reacción:



5. la cual no es obviamente vinculativa para la explicación del fenómeno sinó que tiende simplemente a significar que la acción del anhídrido carbónico hace que el sulfuro de arsénico (tioarsenito) se regenere a anhídrido arsenioso (arsenito) separando azufre elemental con simultánea reducción del arseniato a arsenito.
10. La transformación efectuada bajo el efecto de la indicada reacción del arsénico pentavalente en trivalente es de mucha importancia porque este último es mucho más activo en la absorción del sulfuro de hidrógeno y, por otra parte, explica una gran eficacia en la activación de la absorción del anhídrido carbónico por parte de soluciones alcalinas, según
15. lo que se ha descrito en la solicitud de patente española nº 225.481 del 5 de Diciembre de 1955, presentada por la propia solicitante.
20. A base de experiencias ulteriores ha sido posible aclarar algunas particularidades importantes de la reacción citada, la cual puede ser, convenientemente, dividida en dos partes tal como se precisa a continuación.
25. Se ha observado en primer lugar, que ya en el acto de la mezcla de una solución de tioarsenito  $M_3AsS_3$  con una de arseniato  $M_3AsO_4$  se inicia una reacción que procede en el tiempo y es acelerada por un aumento de temperatura según la cual el azufre pasa del tioarsenito ( $M_3AsS_3$ ) al arseniato ( $M_3AsO_4$ ) restableciendo arsenito y formando oxitioarsenato según una reacción del tipo



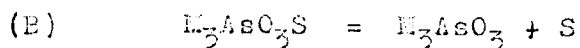
230167 · 3 A



5. Esta reacción transforma fundamentalmente el tíoarsenito en anhídrido arsenioso libre (arsenito) y por ello es substancial para el proceso de regeneración. Por otra parte, el azufre es ligado bajo la nueva forma de oxitioarseniato que ya no da más precipitación de sulfuro de arsénico cuando la alcalinidad de la solución sea disminuída. Este hecho es de importancia práctica cuando el presente procedimiento es aplicado para mezclas que contienen mucho anhídrido carbónico o bien para la absorción simultánea del anhídrido carbónico y del sulfuro de hidrógeno.
- 10.

- La reacción (A), que será designada con el nombre de "digestión", emplea cierto tiempo para efectuarse y puede ser acelerada por un exceso de arseniato y, tal como se ha indicado, recalentando la solución; una temperatura de  $40 \div 50^\circ C$  es aconsejable en la práctica.
- 15.

Después que la reacción (A) ha tenido su curso, tratando la solución así digerida con anhídrido carbónico, se tiene la separación de azufre y transformación del arsénico pentavalente en trivalente según una reacción del tipo:



20. Se ha observado que también esta reacción, que será denominada de "acidificación", emplea cierto tiempo para realizarse y que no todo el azufre del oxitioarseniato es separable en el estado elemental por la acción del anhídrido carbónico, sino que la cantidad del mismo que permanece en solución disminuye prolongando en el tiempo el tratamiento con anhídrido carbónico, o aumentando la presión con que éste es
- 25.

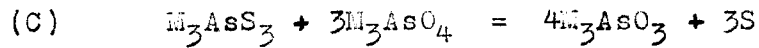


230167

hecho actuar, o bien diluyendo la solución, o también disminuyendo el pH de la misma solución.

Completamente las modificaciones aportadas a la solución de las reacciones (A) y (B) pueden ser representadas por la siguiente ecuación:

5.



la cual pone en evidencia que el sulfuro de arsénico (tioarsenito) regenera anhídrido arsenioso (arsenito) con separación de azufre, mientras que el arseniato es reducido simultáneamente a arsenito.

10.

Además que, por efecto de la acción acidificante del anhídrido carbónico, dichas modificaciones químicas pueden verificarse disminuyendo oportunamente la alcalinidad de la solución incluso con otros sistemas, como por ejemplo separación del amoníaco de soluciones constituidas por sales de

15.

amonio, o bien mediante oxidación del arsenito alcalino que, transformándose en arseniato, menos hidrolizable, rebaja el pH de la solución.

20.

Dichas modificaciones químicas se verifican incluso en el caso de que la alcalinidad de la solución sea ya inicialmente lo suficientemente baja, pH comprendido en el intervalo de 6.6 a 7.6, y en tal caso se tiene precipitación de azufre elemental al tiempo que se añade a la solución sulfuro de arsénico trivalente, directamente o mediante reacción entre el sulfuro de hidrogeno y el anhídrido arsenioso contenido en ella.

25.

Lo que se ha descrito resulta que se consume una cantidad de arseniato estequiométricamente correspondiente a la cantidad de sulfuro de arsénico (tioarsenito) procedente



10197 - 3

de la absorción, o sea a la cantidad de sulfuro de hidrógeno absorbido y transformado en azufre elemental; por tanto, es necesario que el arseniato consumido sea reconstituido mediante correspondiente reoxidación del arsenito producido. A tal objeto es suficiente que una parte o toda la solución absorbente sea oxidada con métodos conocidos en la técnica, por ejemplo mediante aire u otro gas que contenga oxígeno; el tratamiento con aire es preferible porque permite eliminar simultáneamente de la solución el anhídrido carbónico absorbido.

Para acelerar la oxidación se puede emplear numerosos catalizadores, y por ejemplo aquellos que se presentan en estado sólido, ya conocidos en la técnica, pueden ser empleados incluso en cantidades apreciables porque, siendo la oxidación y la acidificación dos operaciones distintas, no se tiene el inconveniente común a los otros procedimientos, de perder catalizador que va a impurificar el azufre.

Se hace observar todavía que la apreciable alcalinidad de la solución y su concentración en anhídrido arsenioso libre hacen que el eventual tiosulfato que se forma se descomponga con formación de oxitioarseniato, utilizable en la reacción (B), y sulfito que pasa después a sulfato que, a su vez es fácilmente eliminable de la solución por cristalización.

Dicha descomposición del tiosulfato procede con el tiempo, y es favorecida por un aumento de la concentración del anhídrido arsenioso libre, por un aumento de la concentración de álcali y especialmente por un aumento de temperatura. Por tanto, una de las características del presente procedimiento consiste en el hecho de que el tiosulfato no se

230167

-3



5. acumula en la solución sino que es descompuesto, y para esta finalidad, parte o toda la solución alcalina, que contiene anhídrido arsenioso libre, es calentada, preferiblemente hasta la temperatura de ebullición y mantenida a dicha temperatura por un tiempo suficientemente largo de modo que el tiosulfato se descomponga. Es de notar, no obstante, que dicho tratamiento de la solución resultará superfluo cuando, tal como será indicado a continuación, en la aplicación del procedimiento esté comprendida una operación análoga de ebullición, como en el caso de la absorción simultánea del hidrógeno sulfurado y del anhídrido carbónico.

10. Se ha observado aún que la importancia de la descomposición del tiosulfato aumenta ulteriormente si, mediante empleo de presión, se alcanzan temperaturas superiores a la normal de ebullición de la solución.

15. Después de haber aclarado, con lo descrito anteriormente, la naturaleza de las reacciones que constituyen la base de la segunda variante de la regeneración, se pasa ahora a describir de que modo la misma debe ser realizada.

20. La fase de absorción del sulfuro de hidrógeno es efectuada de manera análoga a lo descrito anteriormente: la alcalinidad de la solución será suficientemente elevada para que no se produzca precipitación de azufre o de sulfuro de arsénico. Esta última será impedida también por la presencia de arseniato en la solución.

25. Son preferibles soluciones del tipo indicado porque las precipitaciones de azufre o de sulfuro de arsénico en la fase de absorción causan obstrucciones e impiden el paso del gas, pero, en algunos casos especiales de la práctica, puede ser preferible el empleo de una solución cuya alcalinidad sea

30.

230167



ya inicialmente suficientemente baja, esto es en las condiciones de pH descritas anteriormente, la cual tiene la propiedad de separar azufre y regenerar anhídrido arsenioso al mismo tiempo que absorbe el sulfuro de hidrógeno.

5. La solución agotada que contiene sulfuro de arsénico (ticarsenito) y arseniato es extraída del aparato en que se produce la absorción y es admitida a un segundo aparato donde tiene lugar la operación de digestión; es aconsejable operar en caliente ( $40 \div 50^{\circ}\text{C}$ ) y en presencia de exceso de arseniato.
10. Después de terminada la digestión, la solución es enviada a un tercer aparato donde se efectúa la operación de acidificación, preferiblemente por efecto de anhídrido carbónico con simultánea separación de azufre elemental. El empleo de anhídrido carbónico en estado diluido, como en los gases de combustión, ya es suficiente para obtener la separación del azufre y la regeneración de la solución. Siempre que se opere a presión atmosférica, especialmente con anhídrido carbónico diluido, es conveniente adoptar soluciones de alcalinidad limitada y más diluidas para llegar a una reducción más completa del contenido de azufre residual en solución. Operando, por el contrario, a presión, y especialmente con anhídrido carbónico concentrado, se tiene la ventaja de que aumenta la cantidad de azufre extraíble por unidad de solución con la consiguiente disminución de la cantidad de solución puesta en ciclo y de los aparatos necesarios para el funcionamiento del procedimiento, por lo que muy frecuentemente resulta económicamente más conveniente emplear la presión incluso en los casos en que el anhídrido carbónico está disponible en estado diluido.
- 15.
- 20.
- 25.
30. El azufre se separa con mucha facilidad de la solu-



ción ya por simple decantación, lo que facilita su filtración y permite el empleo de la centrifugación.

La solución así regenerada es sometida a oxidación, con la que se reconstituye la cantidad de arseniato consumida en las operaciones precedentes (operaciones de oxidación).

5. Durante la operación de oxidación la transformación de arsenito en arseniato es acompañada, tal como se ha indicado precedentemente, por una disminución de alcalinidad y por lo tanto las soluciones débilmente alcalinas dan directamente la separación del azufre durante la operación de oxidación. Las soluciones caracterizadas por un valor del pH comprendido entre 6.6 y 7.6, las cuales, tal como se ha dicho anteriormente, ya dan lugar a separación de azufre y regeneración de anhídrido arsenioso durante la propia fase de absorción, son regeneradas
10. posteriormente durante la operación de oxidación a causa de la disminución de alcalinidad que se verifica en ella. Eventualmente, aun será conveniente expulsar el anhídrido carbónico absorbido para devolver el grado de alcalinidad de la solución al valor necesario para la absorción (operación de expulsión del anhídrido carbónico). Estas dos operaciones se verifican simultáneamente en un cuarto aparato donde la solución es tratada con aire o con otros gases que contienen oxígeno, o con oxígeno.
15. Eventualmente, aun será conveniente expulsar el anhídrido carbónico absorbido para devolver el grado de alcalinidad de la solución al valor necesario para la absorción (operación de expulsión del anhídrido carbónico). Estas dos operaciones se verifican simultáneamente en un cuarto aparato donde la solución es tratada con aire o con otros gases que contienen oxígeno, o con oxígeno.
20. Eventualmente, aun será conveniente expulsar el anhídrido carbónico absorbido para devolver el grado de alcalinidad de la solución al valor necesario para la absorción (operación de expulsión del anhídrido carbónico). Estas dos operaciones se verifican simultáneamente en un cuarto aparato donde la solución es tratada con aire o con otros gases que contienen oxígeno, o con oxígeno.

25. La solución vuelve, después de la fase de absorción, en el primer aparato.

Dichas operaciones también pueden ser efectuadas en otra secuencia distinta de la descrita.

30. Se recuerda que en muchos casos de la práctica la concentración del anhídrido carbónico es suficientemente elevada para permitir la regeneración de la solución y la separación

230167

3



ción del azufre en la misma fase de absorción, siempre que la solución absorbente sea entretenida por un tiempo suficientemente largo en presencia de la mezcla gaseosa a depurar.

5. En el caso de mezclas gaseosas a depurar que contienen oxígeno, por ejemplo aire impurificado por sulfuro de hidrógeno, la operación de oxidación puede efectuarse totalmente o en parte en el propio aparato de absorción.

10. Cuando no se desea el empleo del anhídrido carbónico o cuando éste no sea disponible, se puede utilizar una solución absorbente constituida por sales de amonio, en cuyo caso la operación de acidificación tiene lugar separando amoníaco de la solución, el cual es luego reciclado en la fase de absorción.

15. En algunos casos de la práctica, la regeneración de la solución puede ser conseguida, tal como ya se ha dicho, total o parcialmente en la misma operación de oxidación.

Por tanto, el presente procedimiento se desarrolla como sigue:

20. - Fase de absorción tal como se ha dicho precedentemente. La alcalinidad de la solución y su contenido en arseniato serán regulados de modo que se evite que en la fase de absorción se verifiquen precipitaciones de sulfuro de arsénico o de azufre elemental. La cantidad de arseniato será tanto más grande cuanto mayor sea la concentración en sulfuro de hidrógeno de la mezcla gaseosa a depurar.

25. - Fase de regeneración compuesta por:

30. a) Operación de digestión en la que la solución que contiene sulfuro de arsénico producido por la absorción es mantenida en contacto con arseniato alcalino preexistente en ella o añadido a propósito, a fin de que dicho sulfuro se trans-

230167



forme en anhídrido arsenioso y el arseniato en oxitioarseniato.

5. b) Operación de acidificación en la que la solución procedente de la operación de digestión es sometida a una disminución de alcalinidad, preferiblemente mediante tratamiento con anhídrido carbónico para obtener separación de azufre y transformación del oxitioarseniato en anhídrido arsenioso.
10. c) Operación de oxidación en la que parte o toda la solución en ciclo es oxidada hasta que se vuelve a formar la cantidad de arseniato consumida en las operaciones precedentes.
- d) Operaciones eventuales de expulsión del anhídrido carbónico, en las cuales la solución absorbente es devuelta a las condiciones primitivas de alcalinidad.

15. Hasta ahora el procedimiento ha sido descrito para su aplicación a la eliminación del sulfuro de hidrógeno solo, pero, tal como ha sido indicado, el mismo puede ser aplicado también para la eliminación simultánea y selectiva del anhídrido carbónico y del hidrógeno sulfurado.

20. De hecho las soluciones empleadas son del mismo tipo que las que constituyen la base de la solicitud de patente de la misma solicitante, número 225.481 del 5 de Diciembre de 1955, se prestan bastante bien a la absorción del anhídrido carbónico.

25. En las aplicaciones del procedimiento las diversas operaciones quedan prácticamente invariadas con respecto a lo que se ha dicho hasta ahora.

30. En cuanto se refiere a la absorción, la composición de las soluciones es escogida teniendo en cuenta fundamentalmente las necesidades inherentes a la fijación del anhídrido carbónico y, según la citada demanda nº 225.481 del 5.XII.55.,



230107

- se adoptan soluciones concentradas en álcali y que contienen anhídrido arsenioso en cantidad preferiblemente correspondiente a la formación de ortoarsenito ( $M_3AsO_3$ ) o metaarsenito ( $MAsO_2$ ); convendrá que aún esté presente cierta cantidad de arseniato que, reaccionando con el tioarsenito, impide que este último precipite sulfuro de arsénico a causa de la presencia de anhídrido carbónico, para este objeto será preferible trabajar en caliente; por otra parte, tal como es conocido, para tener una buena depuración del anhídrido carbónico, la solución no es bicarbonatada completamente por lo que no se consiguen en la fase de absorción las condiciones para la separación del azufre según las reacciones (B) y (C).
- 5.
- 10.

- En la fase de regeneración la solución completará primeramente la operación de digestión y luego será sometida a la operación de acidificación con el empleo directo o indirecto, tal como será precisado en seguida, del mismo anhídrido carbónico contenido en la mezcla gaseosa a depurar; seguirá la operación de expulsión del anhídrido carbónico mediante calentamiento y ebullición o, preferiblemente, por tratamiento con aire y, finalmente, la operación de oxidación. Esta operación de oxidación es efectuada preferiblemente con aire porque se consigue al mismo tiempo el objeto de expulsar el anhídrido carbónico.
- 15.
- 20.

- La aplicación práctica del presente procedimiento para la absorción simultánea del sulfuro de hidrógeno y del anhídrido carbónico de una mezcla gaseosa que se encuentra bajo presión es ilustrada a base del esquema de la Fig 1.
- 25.

La mezcla gaseosa a depurar es introducida bajo presión por la tubería 1 en la torre de lavado 2 de donde sale



230167

por 3 depurada de su contenido de sulfuro de hidrógeno y anhídrido carbónico, después de haber sido lavada con la solución absorbente alimentada por 4. En dicha torre 2, además de la fase de absorción también tiene lugar en parte la operación de digestión.

5.

La solución agotada es descargada del fondo de la torre de absorción 2, pasa a través de la tubería 5, después de calentarse en 6 mediante adecuados medios calefactores, a un recipiente de expansión 7 en el que se tiene un desprendimiento en estado puro de parte del anhídrido carbónico absorbido, el cual es conducido por 8 a otros usos. Además de lo otro, en 7 se tiene, especialmente a causa de la temperatura relativamente elevada, de 50 a 90°C, la seguridad de que la reacción de digestión sea completa.

10.

15.

Del recipiente 7 la solución pasa, por gravedad, a través de 9, a la torre 10 donde tienen lugar las operaciones de expulsión del anhídrido carbónico y de la oxidación. El anhídrido carbónico contenido en la solución es expulsado mediante una corriente de aire según es conocido. El aire aspirado por el ventilador 11, calentado y humedecido en la torre 12 mediante agua caliente entra por 13 en la torre de regeneración 10 de donde sale por 14 mezclada con anhídrido carbónico y caliente; en la torreta 15 es recuperado su calor mediante agua fría y finalmente es descargado a la atmósfera por 16.

20.

25.

El agua necesaria para la recuperación del calor en 15 y para el calentamiento en 12 circula por las tuberías 17 y 18 mediante la bomba 19.

30.

En la torre 10, simultáneamente con la expulsión del anhídrido carbónico, se tiene también, siempre por efecto del aire, la oxidación del arsenito a arseniato, tal como es necesario para la separación del azufre durante la operación de

230167

3 AG



acidificación. La acción oxidante del aire en la torre 10 no da lugar a una formación sensible de tiosulfato en la solución porque, gracias a la operación de digestión completada en 7, el azufre ha pasado de tioarsenito a oxitioarseniato.

5. La solución regenerada del anhídrido carbónico y oxidada en la medida deseada es, por la tubería 20, aspirada por la bomba 21 y admitida a presión, a través de 4, nuevamente a la cabeza de la torre 2.

10. Para la regeneración del compuesto sulfurado del arsénico, una parte de la solución es tomada a través de 22 y admitida en el recipiente a presión 23 donde se hace completar eventualmente la reacción de digestión entre el tioarsenito y el arseniato, contenidos ambos en la solución. Esta es descargada después a través de 24 al recipiente 25 igualmente a presión. Aquí tiene lugar la operación de acidificación bajo el efecto del anhídrido carbónico, con separación del azufre que es extraído por 26. Para favorecer la reacción de acidificación también se puede diluir la solución mediante agua intrucida a través de 32.

20. Aquí se ilustra dos métodos para la utilización, respectivamente de manera directa o indirecta, del anhídrido carbónico contenido en el propio gas que se depura, en la operación de acidificación (recipiente 25).

25. Según el método directo una parte del gas bruto es derivada de la tubería 1 e introducida, siempre a presión, por 27 al recipiente 25, donde la solución permanece durante un tiempo suficientemente largo para ser bicarbonatada completamente; el gas vuelve después por 28 a la tubería 1 a la entrada de la torre de lavado 2.

30. Según el método indirecto, por el contrario, el anhí-

23017



drido carbónico que se libera en estado puro en el recipiente de expansión 7, es tomado de la tubería 8 y llevado por 29 al compresor 30 que, por 31 lo admite a la presión deseada en el recipiente de acidificación 25. El exceso de anhídrido carbónico es descargado por 34.

5.

Del recipiente 25 la solución es descargada por 33 en la tubería 5, donde, junto con la solución remanente es llevada a las operaciones de expulsión del anhídrido carbónico y de oxidación ya descrita, mientras que por la válvula 26 es descargado el azufre separado.

10.

En conclusión de todo lo que se ha descrito, el esquema de trabajo del presente procedimiento aplicado para la eliminación simultánea del hidrógeno sulfurado y del anhídrido carbónico, está constituido como sigue:

15.

- Fase de absorción en la que el sulfuro de hidrógeno y el anhídrido carbónico son eliminados en frío o en caliente, a presión atmosférica o bajo presión, mediante soluciones alcalinas que, en condiciones de marcha normales contienen como substancia activa compuestos no sulfurados del arsénico y, fundamentalmente, anhídrido arsenioso libre (arsenito), la alcalinidad y el contenido de  $As_2O_3$  de dichas soluciones siendo adecuados a las necesidades de la buena absorción del anhídrido carbónico según es conocido. La solución contendrá aún una cantidad de arseniato alcalino que será tanto más grande cuanto mayor sea la concentración en sulfuro de hidrógeno en la mezcla a depurar.

20.

25.

- Fase de regeneración que comprende:

a) Operación de digestión idénticamente a cuanto se ha dicho precedentemente.

30.

b) Operación de acidificación según cuanto se ha dicho prece-



230167

3 A

dentemente, efectuada sobre toda o una parte de la solución.

c) Operación de eliminación del anhídrido carbónico mediante calentamiento de la solución, eventualmente hasta ebullición.

5. d) Operación de oxidación en la que la solución es tratada en caliente con aire que, mientras oxida la solución, completa o efectúa la expulsión del anhídrido carbónico.

El presente procedimiento es la continuación y la extensión del procedimiento para la absorción del anhídrido carbónico mediante soluciones de arsenito, propuesto por la solicitante en la demanda de patente nº 225.481 del 5 de Diciembre de 1955.

10.

El mismo permite absorber sulfuro de hidrógeno con anhídrido carbónico y utiliza el sulfuro de arsénico producido por la absorción para retransformar en anhídrido arsenioso el arseniato, cuya formación, a causa de oxígeno contenido en el gas o en el aire empleado en la regeneración, era uno de los inconvenientes del procedimiento que se refiere en la citada solicitud de patente nº 225.481 del 5 de Diciembre de 1955.

15.

20.

Como ilustración del presente procedimiento se facilita a continuación algunos ejemplos numéricos de aplicaciones del mismo.

EJEMPLO 1.

25.

Para el lavado bajo presión atmosférica de un gas de cokería que contiene  $6.8 \text{ g/m}^3$  de  $\text{H}_2\text{S}$ , se emplea una solución que, realmente, contiene a la entrada de la absorción un cuantitativo de sales alcalinas similar a  $12 \text{ kg/m}^3$  de fosfato trisódico ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ),  $56 \text{ kg/m}^3$  de fosfato bisódico ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) y  $50 \text{ kg/m}^3$  de anhídrido arsenioso ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) del cual  $47.5 \text{ kg/m}^3$

230167

3



- están en forma de arsenito y  $2.5 \text{ kg/m}^3$  están en forma de compuestos sulfurados. La absorción es conducida en una torre de relleno donde reina la temperatura media de  $55^\circ\text{C}$ , con relación entre líquido y gas de 1:400; el gas a la salida del lavado está completamente desprovisto de  $\text{H}_2\text{S}$ . La solución, que a la salida de la torre de absorción contiene  $42.3 \text{ kg/m}^3$  de  $\text{As}_2\text{O}_3$  en forma de arsenito y  $7.7 \text{ kg/m}^3$  en forma de compuestos sulfurados, es enfriada a  $28^\circ\text{C}$  y se precipitan por disminución de solubilidad  $6.5 \text{ kg/m}^3$  de  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Después de filtración del sulfuro precipitado, la solución límpida contiene disueltos  $44.8 \text{ kg/m}^3$  de  $\text{As}_2\text{O}_3$ , de los cuales  $42.3 \text{ kg/m}^3$  están en forma de arsenito y  $2.5 \text{ kg/m}^3$  bajo forma de compuestos sulfurados; a la misma, antes de ser reconducida a la absorción, se le añade  $5.2 \text{ kg/m}^3$  de  $\text{As}_2\text{O}_3$  a fin de recuperar su contenido inicial. El sulfuro de arsénico separado es tostado con producción de  $\text{SO}_2$  y recuperación de anhídrido arsenioso, utilizado para la adición a la solución absorbente.
- 5.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 2.

- En el mismo caso a que se refiere el Ejemplo 1, la solución alcalina donde se disuelve el anhídrido arsenioso está constituida por  $15 \text{ kg/m}^3$  de arseniato trisódico ( $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ ),  $27 \text{ kg/m}^3$  de arseniato bisódico ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ ). El ciclo recorre las mismas fases del Ejemplo 1, con los mismos resultados y con las mismas variaciones de  $\text{As}_2\text{O}_3$  bajo forma de arsenito y bajo forma de compuesto sulfurado.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 3.

- En el mismo caso descrito en el Ejemplo 1, la precipitación del sulfuro de arsénico de la solución procedente de la absorción es obtenida por enfriamiento a  $28^\circ\text{C}$  y por simultáneo tratamiento con anhídrido carbónico a presión atmosférica.
- 30.



230177

rica. La solución del principio de la absorción contiene 50 kg/m<sup>3</sup> de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> todo bajo forma de arsenito; a la salida de la absorción quedan 42.3 kg/m<sup>3</sup> bajo forma de arsenito, mientras que 7.7 kg/m<sup>3</sup> están ligados como compuestos sulfurados. El

- 5. tratamiento con CO<sub>2</sub> hace precipitar prácticamente todos los compuestos sulfurados (9.6 kg/m<sup>3</sup> As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>). La solución es re-conducida a la absorción con la adición de 7.7 kg/m<sup>3</sup> de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> procedente del tostado del sulfuro. La separación completa del sulfuro de arsénico de la solución obtenida por acción del anhídrido carbónico permite aumentar la relación entre líquido y gas hasta 1:500.

E J E M P L O 4.

Un gas a la presión de 5 at que contiene el 20% de CO<sub>2</sub> y 24.2 g de H<sub>2</sub>S/Nm<sup>3</sup> es lavado con una relación líquido/gas de 1/950, con una solución que realmente, contiene a la entrada de la absorción:

- 15. - alcalinidad titulable al anaranjado de metilo...: K<sub>2</sub>O = 100 g/l
- arsénico trivalente no sulfurado .....: As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 40 "
- arsénico pentavalente como arseniato y oxitio-arseniato...: As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 81 "
- 20. - azufre como oxitioarseniato .....: S = 7.2 "

Después de la absorción la solución, cuyo contenido en azufre ha quedado a 28.9 g/l es pasada a un aparato donde se provoca la digestión y luego es tratada con CO<sub>2</sub> a la presión de 4 at de modo que se precipita en estado elemental 21.7 kg de azufre por m<sup>3</sup> de solución tratada. La solución acidificada presenta el siguiente análisis:

- 25. - alcalinidad titulable al anaranjado de metilo...: K<sub>2</sub>O = 131.9 g/l
- arsénico trivalente no sulfurado .....: As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 107.2 "
- arsénico pentavalente como arseniato y oxitio-arseniato...: As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 13.8 "



230167

- azufre como oxitioarseniato .....: S = 7.2 g/l

5. y es sometida a un tratamiento con aire para reoxidar a arseniato el arsenito (similar a 67.2 g/l de  $As_2O_3$ ) que se forma durante la operación de acidificación. Simultáneamente el aire expulsa también el anhídrido carbónico fijado en dicha fase de acidificación, volviendo la solución a la composición de partida para ser utilizada nuevamente en la absorción.

EJEMPLO 5.

10. En una instalación se lava  $4000 Nm^3/h$  de gas de coquería con un contenido de 3.6 g de  $H_2S/Nm^3$  a la presión atmosférica con  $8 m^3/h$  de solución preparada a partir de carbonato sódico, anhídrido arsenioso y arseniato sódico y que realmente tiene el siguiente análisis a la entrada de la absorción:

- alcalinidad titulable al anaranjado de metilo..:  $Na_2O = 9 g/l$
- 15. - arsénico trivalente no sulfurado .....:  $As_2O_3 = 35 "$
- arsénico pentavalente como arseniato y oxitioarseniato..:  $As_2O_3 = 32 "$
- azufre como oxitioarseniato .....: S = 3.5 "

20. A la salida de la torre de absorción la solución contiene 5.3 g/l de azufre y ya ha efectuado también, en buena parte, la reacción de digestión que es completada del modo que sea en un recipiente particular; el tratamiento subsiguiente con  $CO_2$  al 20% a presión atmosférica hace precipitar 14.4 kg/h de azufre elemental mientras que la composición de la solución se convierte en

- 25. - alcalinidad titulable al anaranjado de metilo..:  $Na_2O = 10.75 g/l$
- arsénico trivalente no sulfurado .....:  $As_2O_3 = 40.7 "$
- arsénico pentavalente como arseniato y oxitioarseniato :  $As_2O_3 = 26.3 "$
- azufre como oxitioarseniato .....: S = 3.5 "

La solución es tratada después con aire para reoxidar el



230167

arsenito a arseniato con simultánea expulsión del CO<sub>2</sub> fijado durante la acidificación y, finalmente, reutilizada para la absorción.

EJEMPLO 6.

5. En una instalación como la representada esquemáticamente en la Fig. 5, se lava 10.000 Nm<sup>3</sup>/h de gas convertido que contiene 30% de CO<sub>2</sub> y 0.5 g de H<sub>2</sub>S/Nm<sup>3</sup>, bajo la presión de 12 at en la torre 2, mediante 100 m<sup>3</sup>/h de una solución que en realidad contiene carbonato y bicarbonato potásico, arsenito, arseniato y oxitioarseniato potásico en proporciones tales que en el análisis resulta:

- alcalinidad titulable al anaranjado de metilo...: K<sub>2</sub>O = 180 g/l
- arsénico trivalente no sulfurado .....: As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 140 "
- arsénico pentavalente como arseniato y oxitioarseniato : As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 60 "
- 15. - azufre como oxitioarseniato .....: S = 14.1 "

A la salida de la torre 2 el gas tiene un contenido residual del 0.15% de CO<sub>2</sub> y está completamente exento de H<sub>2</sub>S mientras que cada m<sup>3</sup> de la solución ha fijado 30 Nm<sup>3</sup> de CO<sub>2</sub> y 50 g de H<sub>2</sub>S.

20. La solución agotada descargada de la torre 2, en la que el contenido en azufre ha pasado a 14.147 g/l, es subdividida en dos partes de las que una, correspondiente a 5 m<sup>3</sup>/h es sometida a una operación de acidificación y regenerada del azufre, mientras que la otra parte (95 m<sup>3</sup>/h) va a la regeneración del CO<sub>2</sub>.

25. Los 5 m<sup>3</sup>/h de solución son introducidos en el recipiente 23 donde se completa la reacción de digestión ya iniciada durante la propia fase de absorción, y después son pasados al recipiente 25 donde, diluídos con agua hasta reducir la concentración de K<sub>2</sub>O a unos 140 g/l son puestos en contac-

30.



220157

to con una parte del propio gas a depurar tomado de la tubería 1; esto equivale a emplear  $\text{CO}_2$  puro a la presión de 3.9 at absoluta. En los  $5 \text{ m}^3/\text{h}$  de solución así acidificada (no teniendo en cuenta con miras a la simplicidad de la exposición de la dilución) la concentración de azufre en solución es

5. reducida de 14.147 g/l a 13.2 g/l con la correspondiente precipitación de 0.94 g/l de azufre elemental equivalente a 4.7 kg/h (correspondientes a 5 kg/h de  $\text{H}_2\text{S}$  llevados por el gas). Dada la pequeña cantidad de azufre que es necesario precipitar (0.94 g/l) la operación de acidificación es muy rápida.
10. Después de la separación del azufre los  $5 \text{ m}^3/\text{h}$  de solución más el agua de dilución son reunidos a la solución remanente de  $95 \text{ m}^3/\text{h}$  y con ésta, enviados al tratamiento para la eliminación del  $\text{CO}_2$ . Después de calentamiento hasta cerca de  $85^\circ\text{C}$
15. en 6 la solución llega al recipiente 7 donde se completa la operación de digestión y donde cerca del 40% del  $\text{CO}_2$  fijado en la fase de absorción y en la operación de acidificación se libera al estado puro por expansión y es descargado, para utilizarlo, en la tubería 8.
20. La solución después es introducida en la torre 10 donde, del modo ilustrado precedentemente en la descripción, tiene lugar la expulsión del anhídrido carbónico contenido en ella, y la oxidación de arsenito con formación de nuevo arseniato en cantidad equivalente a 14.6 kg/h de  $\text{As}_2\text{O}_3$ , correspondiente al consumido por la separación del azufre.
25. La solución así depurada del  $\text{CO}_2$  y del azufre, enriquecida de arseniato y reconcentrada, tiene la composición antes indicada y es devuelta a la absorción.

EJEMPLO 7.

30. Un gas que contiene 4.7 g de  $\text{H}_2\text{S}/\text{Nm}^3$  es lavado a pre-



230167

5. sión atmosférica y a la temperatura de 60-70°C, con una solución que en el análisis resulta tener 22.4 g/l de Na<sub>2</sub>O titu-  
lable al anaranjado de metilo, 32.3 g/l de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como arséni-  
co trivalente, 81.2 g/l de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como oxitioarseniato y arse-  
niato, 15.4 g/l de azufre como oxitioarseniato y pH = 7.6. Ya  
durante la absorción del sulfuro de hidrógeno empieza la se-  
paración del azufre elemental que es hecha continuar en un  
recipiente a propósito, siempre sin la intervención de agentes  
externos; así se precipita 2 kg de azufre por cada m<sup>3</sup> de so-  
lución, los cuales son separados. La solución es reconducida  
después a la absorción.
- 10.

15. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser lle-  
vada a la práctica en otras formas de realización que difie-  
ran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cua-  
les alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá,  
pues, realizarse con los medios, tiempos, porcentajes y tempe-  
raturas más convenientes, por quedar todo ello comprendido den-  
tro del espíritu de las reivindicaciones.



N O T A

230167

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones:

5. 1. Procedimiento para la eliminación del sulfuro de hidrógeno, solo o conjuntamente con anhídrido carbónico y otros gases ácidos, de mezclas gaseosas que lo contienen, mediante lavado con soluciones alcalinas arsenicales, caracterizado por una fase de absorción en la que la mezcla gaseosa a depurar es tratada con una solución alcalina que, en condiciones de marcha normal contiene como sustancia activa compuestos no sulfurados del arsénico y, fundamentalmente, anhídrido arsenioso libre, las cuales fijan el sulfuro de hidrógeno en forma de sulfuro de arsénico trivalente, y por una fase de regeneración en la que la solución agotada es reactivada por transformación del sulfuro de arsénico en anhídrido arsenioso.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el anhídrido arsenioso presente en la fase de absorción está en cantidad por lo menos suficiente para fijar sulfuro de hidrógeno bajo forma de sulfuro de arsénico trivalente.
15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la solución de absorción contiene arseniato alcalino.
20. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3,

230167

• 3



caracterizado porque la fase de absorción se efectúa en caliente.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la fase de regeneración está compuesta por una operación de enfriamiento en la que la solución agotada procedente de la fase de absorción separa sulfuro de arsénico en estado sólido, y de una operación de tostado en la que el sulfuro de arsénico es oxidado con producción de anhídrido sulfuroso y de anhídrido arsenioso, siendo este último reciclado disolviéndolo en la solución en fase de absorción.
10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la fase de regeneración está compuesta por una operación de acidificación en la que la solución agotada procedente de la absorción separa sulfuro de arsénico en estado sólido, y de una operación de tostado en la que el sulfuro de arsénico es oxidado con producción de anhídrido sulfuroso y de anhídrido arsenioso, siendo este último reciclado disolviéndolo en la solución enviada a la fase de absorción.
15. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4 y 6, caracterizado porque la operación de acidificación es efectuada mediante tratamiento con anhídrido carbónico.
20. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, 6 y 7, caracterizado porque la operación de acidificación es efectuada mediante tratamiento con anhídrido carbónico presente en la mezcla gaseosa a depurar.
25. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4 y 6, caracterizado porque la solución alcalina empleada en la fase de absorción está constituida por sales de amonio y porque la operación de acidificación es efectuada mediante sepa-
- 30.



3

230167

ración de amoníaco.

5. 10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la solución empleada en fase de absorción posee una alcalinidad apenas suficiente para mantener en solución el sulfuro de arsénico que se forma durante la absorción propiamente dicha.
10. 11. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la alcalinidad de la solución empleada en la fase de absorción es regulada mediante la presencia de mezclas de sales neutras y ácidas del ácido carbónico, fosfórico, arsénico, con adición de substancias orgánicas e inorgánicas que tamponan el pH de la solución.
15. 12. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la fase de regeneración está compuesta de una operación llamada de digestión en la que la solución que contiene sulfuro de arsénico producido por la absorción, es mantenida en contacto con arseniato alcalino por un tiempo suficientemente largo para que dicho sulfuro se transforme en anhídrido arsenioso y el arseniato en oxitioarseniato; por
20. una operación subsiguiente, llamada de acidificación, en la que la solución procedente de la operación de digestión es sometida a una disminución de alcalinidad por un tiempo suficientemente largo para obtener la separación de azufre y transformación del oxitioarseniato en anhídrido arsenioso; por una
25. operación, llamada oxidación, en la que la solución en ciclo es oxidada hasta que se forma la cantidad de arseniato consumida en las operaciones precedentes; por una operación, llamada de expulsión del anhídrido carbónico, en la que la solución es devuelta, mediante expulsión del anhídrido carbónico,
30. a las condiciones de alcalinidad necesarias para la fase de

23 0167 -3



absorción.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la operación de digestión es efectuada en caliente.

5. 14. Procedimiento según las reivindicaciones 12 y 13, caracterizado porque la operación de acidificación es efectuada mediante tratamiento con anhídrido carbónico.

10. 15. Procedimiento según las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado porque la operación de acidificación con anhídrido carbónico se efectúa bajo presión.

16. Procedimiento según las reivindicaciones 12 a 15, caracterizado porque la operación de acidificación es realizada mediante el propio anhídrido carbónico presente en la mezcla gaseosa a depurar.

15. 17. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la solución alcalina empleada en la fase de absorción está constituida por sales de amonio y porque la operación de acidificación es efectuada mediante separación de amoníaco.

20. 18. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la operación de oxidación es precedida por una operación de expulsión del anhídrido carbónico.

25. 19. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la operación de oxidación y la operación de expulsión del anhídrido carbónico se funden en una operación única.

20. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la operación de acidificación y la de oxidación pueden tener lugar simultáneamente.

30. 21. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a



230167

20, caracterizado porque la solución alcalina que contiene anhídrido arsenioso libre y tiosulfato, es calentada, incluso a temperatura superior a la de ebullición, por un tiempo suficientemente largo para obtener la descomposición del tiosulfato.

5.

22. Procedimiento para la eliminación del sulfuro de hidrógeno, solo o conjuntamente con anhídrido carbónico y otros gases ácidos, de mezclas gaseosas que lo contienen.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de treinta y cuatro hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, acompañadas de una lámina de dibujos.

10.

Madrid, a 3 de Agosto de 1956

S.p.A. VETROCOKE

p.a.

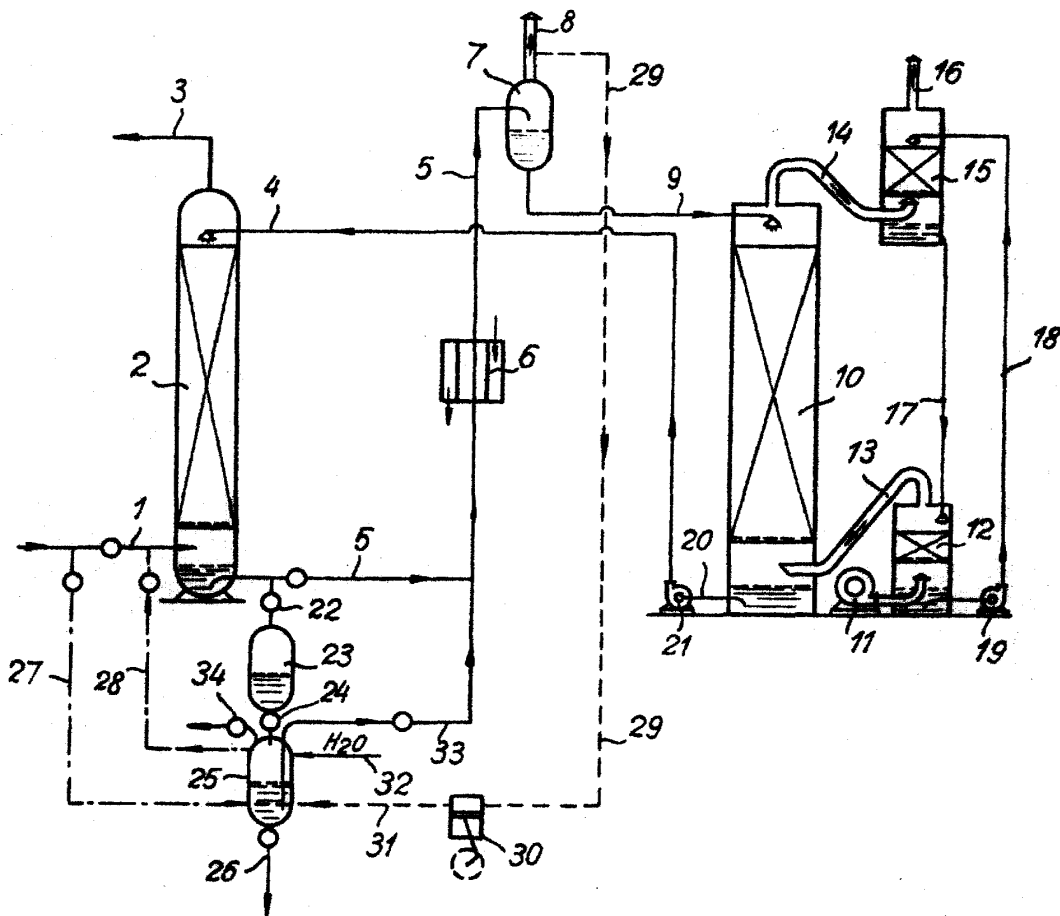
15.

JAIMÉ ISERN MIRALLES  
P. P.

tr: mor  
mp.



Fig. 1



Madrid, a 3 Agosto 1956  
Jaime Isern

P.P.