



261165

261165

MEMORIA DESCRIPTIVA

de una Patente de Invención a favor de la Empresa Nacional "Calvo Sotelo" de Combustibles Líquidos y Lubricantes, Centro de Investigación, con residencia en Madrid, calle del General Pardiñas nº 55

Por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACION Y/O RECUPERACION DEL ARSENICO CONTENIDO EN DIVERSOS MATERIALES EN FORMA ELEMENTAL, O EN LA DE SUS COMPUESTOS".



261165

La presencia del arsénico o de sus compuestos en diversos materiales que se utilizan como materia prima para la obtención de diferentes productos, origina graves inconvenientes.

5            En los minerales destinados a la obtención de arsénico resulta difícil conseguir una separación completa del mismo mediante el proceso normal de fabricación. En otras ocasiones, el arsénico o sus compuestos se fija sobre los catalizadores utilizados en diversos procesos, modificando considerablemente tanto su actividad como sus  
10 propiedades físicas y químicas. La regeneración de estos catalizadores envenenados por el arsénico presenta, en la mayor parte de los casos, una gran dificultad. También en metalurgia, es de suma importancia la eliminación total  
15 del arsénico de muchos minerales.

En general, se puede decir que el arsénico o sus compuestos se consideran como perturbadores de un gran número de procesos industriales y como impureza grave de muchos productos fabricados. Por ello, su eliminación completa es muy conveniente y en algunas ocasiones necesaria para un gran número de casos, aparte de ser significativo el interés que pueda tener su recuperación.  
20

Los procedimientos para la eliminación y recuperación de arsénico encontrados en la bibliografía, se pueden dividir en dos grandes grupos:  
25



1º.- Procedimiento por vía seca

26 1 165

- 30
- a) Calentamiento directo en presencia o ausencia de aire a temperaturas de 600-800°C.
  - b) Mezcla del material con pirritas, azufre o mezclas oxidantes y calentamiento por encima de 500°C.
  - c) Tratamiento del material con cloro, clorhídrico,  $\text{COCl}_2$  o cloruro de azufre diluido con gas inerte a temperaturas de 600-900°C.

35 2º.- Procedimiento por vía húmeda

- a) Tratamiento del material con ácidos no oxidantes, seguido o no de calentamiento.
- b) Acción de ácidos oxidantes sobre los materiales que contienen arsénico.
- 40 c) Tratamiento de los materiales con soluciones alcalinas oxidantes o no oxidantes.

La mayor parte de estos métodos no son de aplicación general y cada uno se utiliza según los casos y la forma en que se encuentre el arsénico a eliminar.

45 Los procedimientos por vía seca que no utilizan reactivo alguno, excepto el aire en algunas ocasiones, no eliminan el arsénico contenido en un gran número de materiales por encontrarse éste elemento en forma de compuestos no volátiles.

50 La mezcla del material con otro producto sólido

261165



aparte de los inconvenientes de la homogeneización obliga,  
en el caso de adicionar pirita, a la incorporación de un ma-  
terial que no se elimina en el proceso de calefacción. Ade-  
más, la mayor dificultad de reacción entre sólidos lleva con-  
55 sigo la necesidad de utilizar temperaturas del orden de los  
800°.

Los procedimientos por vía húmeda que utilizan  
ácidos oxidantes o no oxidantes, son técnicamente de difi-  
cil práctica, aparte de modificar profundamente en muchos  
60 casos el material tratado.

Los métodos que emplean soluciones alcalinas tie-  
nen los inconvenientes de utilizar reactivos caros, dificul-  
tad de mezcla y necesidad de presiones altas en algunos de  
los medios alcalinos oxidantes.

65 Dadas estas circunstancias, se ha buscado y encon-  
trado un procedimiento capaz de eliminar el arsénico, que en  
forma de elemento o de gran número de sus compuestos se en-  
cuentra en diversos materiales, tales como catalizadores  
agotados o envenenados, minerales de níquel, piritas, mine-  
70 rales de arsénico, etc. Esta eliminación es prácticamente  
completa, con lo cual pueden evitarse, si se aplica a las  
materias primas, los métodos de purificación de produc-  
tos fabricados, así como la necesidad de utilizar fijadores  
de arsénico cuyo objeto es impedir la volatilización de par-  
75 te de este elemento y su incorporación a corrientes gaseosas.

261165



El procedimiento de eliminación de arsénico a que se hace referencia y que es objeto de la presente patente está caracterizado porque el arsénico elemental, o el de sus compuestos, puede separarse de muchos minerales y productos fabricados pasando a través del material una corriente de sulfuro de hidrógeno y vapor de agua, manteniendo la temperatura a 300-900°C, según las características y naturaleza del producto a tratar. No obstante haber fijado este margen de temperaturas, la formación del sulfuro se puede realizar a niveles térmicos más bajos, si bien es preferible trabajar por encima de los 300°C cuando se requiere la volatilización simultánea del mismo.

La presencia de vapor de agua tiene por objeto facilitar la formación y volatilización del sulfuro de arsénico, pero en caso de que, por la naturaleza del material no sea posible o conveniente su utilización, la acción de arrastre puede quedar sustituida por un flujo de gas inerte.

Por otra parte, este procedimiento permite la recuperación del arsénico en forma de sulfuro de gran pureza.

Como el procedimiento a que se alude será la mayor parte de las veces una reacción heterogénea entre sólidos y gases, estará favorecida por la facilidad de contacto.

La temperatura mínima de trabajo, que depende del estado en que el arsénico se encuentre en el material, es del orden de 300°C, pero la reacción y volatilización se fa

261165



vorecen grandemente a temperaturas más elevadas; también tiene una influencia poderosa sobre la marcha del proceso el tamaño de las partículas.

La temperatura máxima está limitada por la fusibilidad o reblandecimiento del producto a tratar, ya que esto provoca una reducción de la superficie de contacto y, por lo tanto, disminuyen las velocidades de formación y volatilización del sulfuro.

Cuando se aplica el método objeto de la presente patente a la eliminación del arsénico de catalizadores empleados en la hidrogenación de destilados de pizarras bituminosas, la supresión es prácticamente total aún manteniendo la forma de briquetas del catalizador. Así se puede observar que es posible conservar, en caso de que así lo requiera el material, ciertas características físicas sin que por ello deje de realizarse la función del procedimiento patentado.

#### Ejemplo I

En un horno vertical de acero inoxidable, calentado eléctricamente, se carga 1 kg. de catalizador 8376 de BASF agotado por utilización durante más de un año en el refino hidrogenante del aceite de pizarras de Puertollano; el catalizador se encuentra en forma de briquetas cilíndricas de 10 x 10 mm.

El horno tiene en su parte superior, dos entra--

261165



das tubulares para inyección de sulfhídrico y vapor de agua, mientras que por la parte inferior tiene una entrada para la inyección de gas sulfhídrico. La salida de productos es tá situada en el tercio inferior del horno y comunica con  
 130 una caja provista de tabiques transversales para retener el sulfuro de arsénico formado.

La temperatura del horno se mantiene a 500°C y se sacan muestras cada 5 horas:

	Arsénico inicial .....	4,84 %
135	Arsénico a las 5 horas ....	2,30 %
	" " " 10 " ....	0,99 %
	" " " 15 " ....	0,44 %
	" " " 20 " ....	0,15 %

N O T A

140 Los puntos de invención propia y nueva que se exponen para ser objeto de la presente patente por veinte años en España son los siguientes:

145 1.- Procedimiento para la eliminación y/o recuperación del arsénico contenido en diversos materiales, en forma elemental, o en la de diversos compuestos, caracterizado porque para la eliminación se pone en contacto el material a tratar con sulfuro de hidrógeno y vapor de agua en condiciones tales que el sulfuro de arsénico obtenido volatilice a medida que se forma.

150 2.- Procedimiento para la eliminación y/o recuperación



261165

155 ración del arsénico contenido en diversos materiales, en forma elemental, o en la de diversos compuestos, según la reivindicación 1, caracterizado porque para la eliminación, el sulfuro de hidrógeno y el vapor de agua se hacen llegar sobre el material, manteniendo la temperatura entre 300 y 900°C.

160 3.- Procedimiento para la eliminación y/o recuperación del arsénico contenido en diversos materiales, en forma elemental, o en la de diversos compuestos, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en caso de que no sea conveniente la utilización de vapor de agua, su acción de arrastre puede quedar sustituida por la de un gas inerte.

165 4.- Procedimiento para la eliminación y/o recuperación del arsénico contenido en diversos materiales, en forma elemental, o en la de diversos compuestos, caracterizado porque para la recuperación se pone en contacto el material a tratar con sulfuro de hidrógeno y vapor de agua en condiciones tales que el sulfuro de arsénico obtenido  
170 se volatilice a medida que se forma, manteniendo la temperatura entre 300-900°C.

En caso de que no sea conveniente la utilización del vapor de agua su acción de arrastre puede quedar sustituida por la de un gas inerte.

175 5.- Procedimiento para la eliminación y/o recuperación



261165

ración del arsénico contenido en diversos materiales, en forma elemental, o en la de diversos compuestos, tal y como se ha descrito en el cuerpo de esta memoria que consta de 9 hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 21 de Septiembre de 1.960

*Rodríguez Tejada*