



306385

PATENTE DE INVENCION

que por 20 años, para España y sus Posesiones, se solicita a favor -
de la Firma CHEMIEBAU DR. A. ZIEREN G.M.B.H., entidad alemana, resi-
dente en KOLN - BRAUNSFELD (ALEMANIA), por: "PROCEDIMIENTO PARA LA
RENOVACION DE LA LEJIA PROCEDENTE DEL LAVADO CON AMONIACO DE GASES -
QUE CONTIENEN ANHIDRIDO SULFUROSO Y ANHIDRIDO SULFURICO".-

Memoria Descriptiva

Objeto de la invención es un procedimiento para la recupe-
ración de amoniaco y de óxido de S de las lejías del lavado NH_3 de -
gases que contienen SO_2 y que eventualmente contienen también SO_3 por
ejemplo, de gases de escape o gases finales de la fabricación de áci-
do sulfúrico. Estas soluciones acuosas contienen NH_4HSO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ y
5 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, además de pequeñas cantidades de tiosulfato amónico y --
tritionato amónico.

Para la renovación de estas lejías se han descrito ya nume-
rosos procedimientos. Se trabaja sobre sulfato amónico o respectiva-
mente, sulfito amónico, por adición de ácido sulfúrico o según el --
10 llamado procedimiento sulfamónico por desproporcionamiento del sulfi-
to amónico a presión y a temperaturas entre 150 y 160°. en cuyo pro-



cedimiento se produce además azufre, o por concentración de las solu-
ciones en que es expulsado SO_2 del sulfito amónico hidrogenado. En --
15 ello se origina el sulfito neutral que, una vez separado el sulfato
amónico precipitado, retorna nuevamente al ciclo. Además de la poca
demanda por $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ el último camino tiene todavía el inconvenien-
te de que el $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_3$ tiene para el anhídrido sulfuroso a absorber
una capacidad de absorción mucho más reducida que el amoniaco.

20 Según la presente invención es recuperado por la combina-
ción de diferentes medidas de procedimientos que en parte son ya cono-
cidas y en parte no divulgadas todavía, de la solución de lavado des-
gastada casi todo el amoniaco y el SO_2 y SO_3 absorbidos por el lava-
do. Si en el siguiente texto se habla generalmente de un sulfato al-
25 calino o sulfato alcalino hidrogenado, se entiende por ellos una sal
de los metales alcalinos o del ión amónico.

Según la invención la solución desgastada del lavado es --
acidificado primero con una mezcla de sulfato alcalino y sulfato al-
calino hidrogenado y eventualmente calentada, expulsándose todo el -
30 SO_2 . La mezcla de sulfato alcalino - bisulfato alcalino se produce -
en el curso del siguiente procedimiento, tal como se describirá toda-
vía más abajo. Luego la solución es concentrada. Al enfriarse se ob-
tiene un sulfato alcalino en forma de una sal sólida que naturalmen-
te es de preferencia sulfato amónico, pero que puede ser también una
35 mezcla de sulfato de potasa-amonio y sulfato de amonio potásico, ---
cuando se utiliza para la acidificación una mezcla de sulfato potási-
co - sulfato hidrogenado.

El proximo paso consiste en la expulsión de amoniaco del -
sulfato sólido por calentamiento a $200 - 400^\circ$ y, ventajosamente ha--
40 ciendo pasar simultaneamente vapor de agua o gas inerte por la fusión.
En una mezcla de sulfato potásico y amónico es conocida ya la in----
fluencia de vapor de agua para fomenta la reacción. En la descomposi-
ción de sulfato amónico solamente no fué descrita todavía dicha in--
fluencia, pero es demostrada ahora en la realización de la invención.

306385

25 NOV



45 La expulsión de amoniaco puede efectuarse también en vacío o en una
columna de cuerpos de relleno. Por el calentamiento es expulsado --
tanto amoniaco como era existente en la solución desgastada del la-
vado. Si se había acidificado esta antes con bisulfato amónico - --
sulfato amónico, se obtiene después del calentamiento una fusión de
50 sal amónica. Si, empero, se había acidificado con sulfato potásico -
bisulfato potásico, entonces se obtiene después del calentamiento --
una fusión de sulfato potásico hidrogenado libre de amoniaco. Debido
a que la solución desgastada del lavado contiene, además de sulfato
amónico, también todavía sulfato amónico, entregando el último, al -
55 calentarlo, sólo la mitad de su contenido de amoniaco, siendo neces-
ario, sin embargo, retornar al lavado la totalidad de amoniaco sacado
del mismo en forma de iones de NH_4 , se debe procurar según invención
el que la cantidad de sulfato de la mezcla sulfato - sulfato hidroge-
nado utilizada para la acidificación en el primer paso, sea por lo -
60 menos equivalente a la cantidad de sulfato admitida o formada en el
lavado de gas. De esta manera puede expulsarse la cantidad necesaria
de amoniaco.

El calentamiento del sulfato sólido, con objeto de expul-
sar el amoniaco, se efectúa ventajosamente mediante la introducción
65 de la sal eventualmente todavía húmeda en una existencia de sulfato
calentado ya a $350 - 400^\circ$ y licuado. De esta existencia se saca cons-
tantemente tanto material cuanto es introducido, conduciendoselo a -
una columna rectificadora, con objeto de la expulsión completa del -
amoniaco, en cuya columna es tratado en contracorriente con vapor de
70 agua recalentado de una temperatura de 400° aprox. El amoniaco que -
escapa de la caldera de fusión y de la columna rectificadora es re-
tornado al lavado de gas, no siendo necesario transformar todo el sul-
fato en sulfato hidrogenado, ya que la expulsión del último por cien-
to de NH_3 es antieconómica. Así se aumenta la parte de sulfato que -
75 se encuentra en el ciclo hasta poco encima de la parte mínima arriba
citada que debe estar presente, al acidificarse la solución desgasta



da del lavado.

El tercer paso consiste en la transformación de tanto sulfato hidrogenado o, respectivamente, piro-sulfato, por cuanto pueda ser formada una cantidad de óxidos de S equivalente al contenido de sulfato en la solución desgastada del lavado. La transformación puede efectuarse por calentamiento o por reducción. En ambos casos es formada nuevamente la cantidad necesaria de sulfato, como mencionado más arriba. Como reductores entran en consideración H₂, azufre, carbón, hollin o combinaciones reductoras que contienen S o C.

Las pérdidas que se originaban, como es conocido de otros casos, en la reducción de sulfato amónico hidrogenado quedan en este caso sorprendentemente tan pequeñas que pueden ser substituidas fácilmente, sin gravar considerablemente los costos de explotación. Esto es debido a que en la serie de procedimientos según invención existe, después de la reducción, todavía mucho sulfato hidrogenado. Como se había encontrado, empieza a percibirse las pérdidas de amoníaco sólo cuando ha sido reducido tanto del sulfato hidrogenado a sulfato, como nunca es necesario bajo este aspecto.

Por la elección adecuada de la cantidad de sulfato hidrogenado que es reducida, se tiene con la explotación compound según invención en el lavado de gas en la mano el llevar el valor pH en el lavado a un valor determinado y mantenerlo.

La reducción puede realizarse tanto en la fusión como en la forma vaporizada, rigiendo la reacción en la fase de vapor en especial para las sales de NH₄. La mezcla del sulfato ácido que resulta después del calentamiento o después de la reducción con la sal neutral, vuelve según el procedimiento de la invención, nuevamente al ciclo de los agentes químicos, con objeto de la nueva expulsión del SO de la lejía. Para el mejor aprovechamiento del calor los sulfatos hidrogenados o, respectivamente, los piro-sulfatos son juntados como fusión o también en forma de vapor a la lejía.

La invención es explicada con ayuda del esquema en anexo --

306385 25



- 5 -

con ejemplos en cifras:

110 Las cantidades de materia fueron indicadas en kilos moles para poder observar mejor la formación y la descomposición de las sendas sales. Los valores absolutos de estas cantidades no tienen ninguna importancia particular.

115 En caso de una utilización exclusiva de sales amónicas la solución desgastada del lavado que llega a (a) y que trae cada hora las siguientes cantidades:

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 50 kmol (de estos 48 kmol/h admitidos a o formados en el lavado de gas)
 NH_4HSO_3 60 kmol
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 40 kmol

120 es mezclada con una fusión que trae cada hora las siguientes cantidades:

NH_4HSO_4 140 kmol
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 52 kmol

125 La mezcla da por resultado 242 kmol de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ /h, 100 kmol de SO_2 /h son expulsados en A. En B. es concentrada la solución, enfriada y separada de los cristales de sulfato amónico. La lejía madre es devuelta a través de (b) al lavado de gas. Este lleva consigo 2 kmol de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ /h. La sal llega a C. Aquí la misma es licuada, calentada hasta 400° y tratada con vapor de agua, siendo expulsados 236 kmol de NH_3 /h, que vuelven al lavado de gas, originándose 236 kmol de NH_4HSO_4 /h, quedando indescuados 4 kmol de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Esta mezcla de sal llega a D, donde es reducida en parte mediante un reductor añadido en (d). Aquí son producidos 48 kmol de SO_2 /h de 96 kmol de sulfato amónico hidrogenado /h. De este modo son formados 48 kmol de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ /h. Se obtiene así una mezcla de 140 kmol de NH_4HSO_4 /h y 52 kmol de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ /h que es introducida nuevamente en A. Así queda cerrado el ciclo de los agentes químicos.

135

En caso de la aplicación de sales alcalinas resultan las siguientes relaciones:



140 Desde el lavado de gas final pasan por el conducto (a) cada hora las siguientes cantidades:

K_2SO_4 1 kmol/h

$(NH_4)_2SO_4$ 49 "

NH_4HSO_3 60 "

145 $(NH_4)_2SO_4$ 40 "

En A son añadidos cada hora:

$KHSO_4$ 140 kmol/h

K_2SO_4 52 kmol/h

En ello son expulsados 100 kmol de SO_2/h . Se obtienen 119
 150 kmol/h de $(NH_4)_2SO_4$ y 123 kmol/h de K_2SO_4 . En B es concentrada la solución, enfriada y separados de las sales precipitadas 118 kmol/h de $(NH_4)_2SO_4$ y 122 kmol/h de K_2SO_4 o, respectivamente, la sal doble KNH_4SO_4 resultante. La lejía madre con cada 1 kmol de K_2SO_4 y $(NH_4)_2SO_4$ es retornada al lavado de gas. La sal es licuada en C, calentada
 155 hasta 400° y tratada con vapor de agua, expulsándose 236 kmol/h de NH_3 y obteniéndose 236 kmol de $KHSO_4/h$ y 4 kmol de K_2SO_4/h . Esta mezcla de sal llega a D donde es reducida en parte. Son producidos aquí 48 kmol de SO_2/h , obteniéndose una fusión con 140 kmol de $KHSO_4/h$ y 52 kmol de K_2SO_4/h que es aplicada nuevamente en A.

160 EJEMPLO

1300,5 kilos de una lejía de un lavado de gas final de ácido sulfúrico consistente en 469,5 kilos de $(NH_4)_2SO_4$, 135 kilos de NH_4HSO_3 , 95 kilos de $(NH_4)_2SO_3$ y agua son concentrados por evaporación después de añadir una mezcla de 345 kilos de NH_4HSO_4 y 169 kilos de $(NH_4)_2SO_4$ hasta que se obtenga un cristalizado que, después de centrifugar
 165 lo, corresponde a 734 kilos de $(NH_4)_2SO_4$ seco. En la reacción se originan 139,6 kilos de SO_2 . La lejía madre de $(NH_4)_2SO_4$ vuelve, después de añadirse la cantidad necesaria de agua, al ciclo de lavado.

El $(NH_4)_2SO_4$ obtenido es licuado y calentado, pasando 15 -
 170 minutos vapor de agua recalentado, a 390, durante cuyo proceso y for

306385²⁵ NO



- 7 -

mándose NH_4HSO_4 , escapan aproximadamente 94,4 kilos de NH_3 que son -
retornados al lavado de gas.

175 El NH_4HSO_4 es vaporizado ahora durante 15 minutos en una -
corriente débil de N_2 y llevado a 440 - 450° en contacto con 20,9 ki-
los de vapor sulfuroso. Por ello son transformados de 640 kilos de -
 NH_4HSO_4 vaporizados 295 kilos en $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y SO_2 .

180 La mezcla de sulfato - sulfato hidrogenado es empleada nue-
vamente para la expulsión de SO_2 de la lejía. En la reducción con --
azufre son destruidos aproximadamente 3% del NH_3 unidos con NH_4HSO_4 ,
que deben ser completados continuamente.

185 Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la pre-
sente invención, se hace constar que en la misma, podrán ser varia-
bles los materiales, dimensiones y en general aquellos otros deta-
lles accesorios o secundarios que no alteren, cambien ni modifiquen
la esencialidad propuesta.

Los términos en que queda redactada ésta memoria son cier-
tos y fiel reflejo del objeto descrito, debiéndose tomar en un senti-
do más amplio y nunca en forma limitativa.

REIVINDICACIONES

190 Se reivindica como de la propia y nueva invención la propiedad y ex-
plotación exclusiva de:

1ª.- Procedimiento para la renovación de la lejía procedente del la-
vado con amoníaco de gases que contienen anhídrido sulfuroso y anhí-
drido sulfúrico, caracterizado porque.-

195 a) mediante una mezcla de sulfato alcalino hidrogenado y sulfato, --
añadida a la lejía del lavado, es expulsado de la misma el anhídrido
sulfuroso, pudiendo ser la sal alcalina también una sal amónica;

b) la solución obtenida es concentrada, enfriada y separada de la --
sal precipitada;

200 c) la sal es calentada hasta 400° aprox. y tratada ventajosamente --
con vapor de agua, hasta que practicamente haya sido expulsado todo
el amoníaco;



205 d) a continuación son transformadas tantas cantidades del sulfato --
hidrogenado o, respectivamente, del piro-sulfato, que se forma del --
mismo, por calentamiento o por reducción, en óxidos de S, de tal ma-
nera que se forma aquella cantidad de sulfato que según (a) es nece-
saria para cerrar el ciclo de los agentes químicos.

210 2ª.- Procedimiento para la renovación de la lejía procedente del la-
vado con amoniaco de gases que contienen anhídrido sulfuroso y anhí-
drido sulfúrico, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la --
mezcla de sulfato hidrogenado - sulfato, que sirve para la acidifica-
ción de la lejía desgastada, contiene al menos tanto sulfato cuanto
haya admitido la lejía en el lavado o se haya formado en ella.

215 3ª.- Procedimiento para la renovación de la lejía procedente del la-
vado con amoniaco de gases que contienen anhídrido sulfuroso y anhí-
drido sulfúrico, según reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado por--
que son empleadas solamente sales amónicas.

220 4ª.- Procedimiento para la renovación de la lejía procedente del la-
vado con amoniaco de gases que contienen anhídrido sulfuroso y anhí-
drido sulfúrico, según reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado por--
que se emplean también sales potásicas, además de las sales amónicas
precedentes del lavado.

225 5ª.- Procedimiento para la renovación de la lejía procedente del la-
vado con amoniaco de gases que contienen anhídrido sulfuroso y anhí-
drido sulfúrico, según reivindicaciones 1 hasta 4ª, caracterizado por
que es transformada tanta cantidad de sulfato hidrogenado en óxidos de
S y sulfato neutral, cuanta sea necesario para mantener un valor P_H
en la lejía.

6ª.- " PROCEDIMIENTO PARA LA RENOVACION DE LA LEJIA PROCEDENTE DEL --
LAVADO CON AMONIACO DE GASES QUE CONTIENEN ANHIDRIDO SULFUROSO Y ---
ANHIDRIDO SULFURICO ".--

Consta la presente memoria descriptiva de nueve hojas nu-
meradas y mecanografiadas por una sola cara a las que se acompañan --

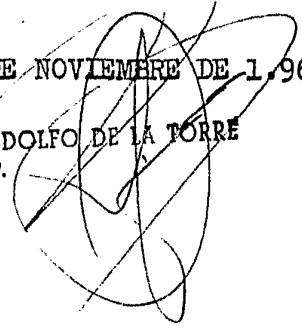
306385 25



un plano para su mejor comprensión.

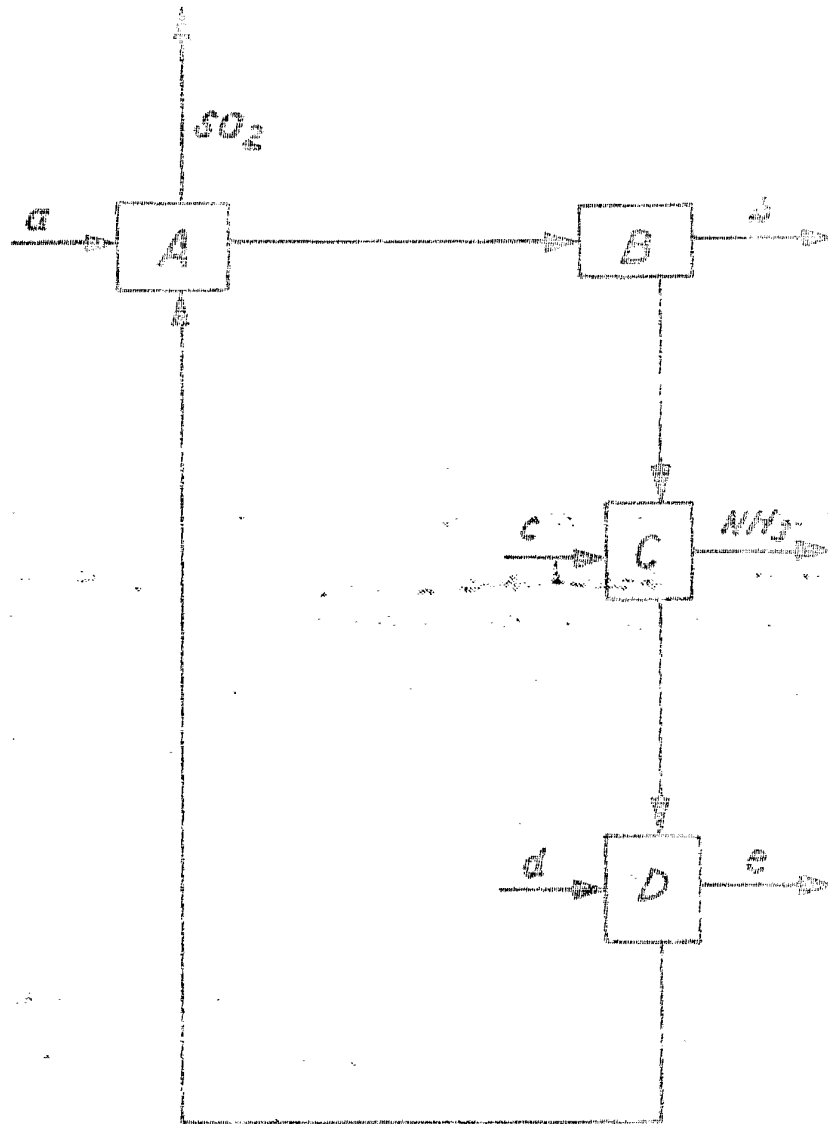
MADRID, 25 DE NOVIEMBRE DE 1.964.-

RODOLFO DE LA TORRE
P. P.



306385

25



ESCALA VARIABLE
RODOLFO DE LA TORRE
P. R.