

355 17



320855

memoria descriptiva

CLASE DE REGISTRO

CERTIFICADO DE ADICION

NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE

HARPENER BERGBAU-AKTIEN-GESSELLSCHAFT
- sociedad alemana -

RESIDENCIA Y DOMICILIO

Dortmund (Alemania)
Silberstrasse, 22

OBJETO

" MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL NUMERO 317.786 ", solicitada por: " PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE AMONIACO, ACIDO SULFIDRICO Y ACIDO CLANHIDRICO DE GASES QUE LES CONTIENEN "

PRIORIDAD:

Solicitud patente alemana H 55.530 IVc/26a del día 20 de Marzo de 1965.

INVENTORES:

D. Dieter Breidenbah, y
D. Heinz Gresch;
ambos de nacionalidad alemana.

320055

17



- 1 -

1

El objeto de la patente principal No. 317.786 es un procedimiento para la separación de amoniaco, ácido sulfhídrico y ácido cianhídrico de gases, especialmente de gas de horno de coque, en que éstos se lavan con una solución acuosa de ferrosulfato (ferro-II-sulfato cristalizado), preferentemente de una solución de ferrosulfato sólido en un condensado de gas. En el lavado se precipita la mayor parte del ácido sulfhídrico como sulfuro de hierro (FeS) y el amoniaco se combina como sulfato amónico ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). El ácido cianhídrico se transforma en su mayor parte en un compuesto sólido de cianuro férrico. Los compuestos sólidos se separan de la salida del lavado y seguidamente se calcinan. El dióxido sulfúrico resultante en ello se elabora para transformarle en ácido sulfúrico. De la solución de sulfato amónico, resultante en el lavado, se produce, de manera usual, sulfato amónico.

5

10

15

20

25

En este procedimiento representa la relación estequiométrica de amoniaco, respecto al ácido sulfhídrico, una influencia porque en el lavado con solución de ferrosulfato se combina solamente como sulfuro de hierro la parte del ácido sulfhídrico, correspondiente al contenido de amoniaco del gas a depurar. Como en el gas de la fabricación de coque generalmente existe ácido sulfhídrico en exceso, la patente principal No. 317.786 tiene previsto separarle por una subsiguiente depuración en seco. El invento se refiere a un ulterior desarrollo del procedimiento descrito. El mismo tiene como base el problema de hacer posible la eliminación sin restos de amoniaco, ácido sulfhídrico y ácido cianhídrico renunciando a la depuración en seco, que sucede al lavado con ferrosulfato.

320855

17



- 2 -

1

En un procedimiento para la eliminación de amoniaco, ácido sulfhídrico y ácido cianhídrico de gases, especialmente de gases de fábricas de coque, en que éstos se lavan con una solución acuosa de sal de ferrosulfato (lavado de ferrosulfato) según la patente 317.786, el invento consiste en que la salida del lavado del ferrosulfato se trata total o parcialmente con oxígeno o con gases conteniendo oxígeno, especialmente con aire, y los gases, que abandonan el lavado de ferrosulfato, para la eliminación sin restos del amoniaco, del ácido sulfhídrico y del ácido cianhídrico, se someten a un lavado posterior con la salida de lavado así tratada. Del producto de salida del lavado de ferrosulfato, por lo tanto, no se separan, como en el procedimiento según la patente principal, los compuestos sólidos, sino que toda la salida de lavado, que todavía contiene ferro(II)-sulfato, se trata en un oxidador mediante oxígeno o gases conteniendo oxígeno, especialmente aire. Esto se efectúa de tal modo, que se conduce el producto de salida del lavador total o parcialmente a temperaturas de 70 a 100°C desde abajo hacia arriba en corriente continua igualada con los gases conteniendo oxígeno, a través del oxidador. En la cabeza del oxidador el producto de salida de lavador oxidado se deja salir con los compuestos sólidos contenidos en el mismo y se utiliza como medio lavador muy activo para el lavado posterior del gas ya lavado con solución de ferro (II) - sulfato (solución de ferrosulfato).

5

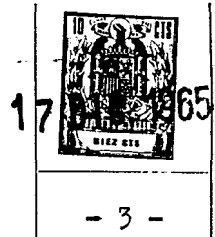
10

15

20

25

Ha demostrado ser conveniente utilizar también en el procedimiento según el presente invento para el lavado de ferrosulfato una solución de ferrosulfato en condensado de gas.



320855

1

El invento prevé además agregar a la solución lavadora, para el lavado con ferrosulfato, una cantidad de ferrosulfato tal que en el producto de salida del lavado, que se aporta al tratamiento oxidativo con oxígeno o con gases conteniendo oxígeno, exista todavía ferrosulfato.

5

Según otra característica del invento, se antepone al lavado con ferrosulfato un grado de tratamiento, en el que el gas crudo se lava con el producto de salida de lavado posterior con un valor del pH del medio lavador hasta aproximadamente 7,5. Por este tratamiento se elimina sin dejar restos el sulfato de hierro, eventualmente todavía existente en el líquido lavador.

10

Es también especialmente ventajoso conducir la solución lavadora en circuito en todas las tres fases lavadoras. Adecuadamente se efectúa el tratamiento de los gases, es decir la eliminación del amoníaco, del ácido sulfhídrico y ácido cianhídrico, según el presente invento, antes de refrigerarse los gases.

15

En el dibujo se representa un esquema de la marcha del procedimiento según el presente invento, en base del cual éste se explicará más detalladamente en lo que sigue:

20

El gas procedente de la fase previa de un horno de coque, después de haberse depurado electrostáticamente, pasa a través del conducto 1, en la parte inferior del lavador 2, el que abandona por el conducto 3 en el extremo superior. El lavador está subdividido en tres fases I, II y III. El lavado con ferrosulfato se efectúa en la fase II con una solución de sal de ferrosulfato en condensado de gas caliente, que se prepara en

25

320855

17



- 4 -

1 el recipiente 4 y, a través de una bomba 5 y el conducto 6, llega al lavador. El producto de salida de lavado se extrae a través del conducto 7 y para el más intenso contacto con el gas se hace retroceder al lavador por medio de la bomba 8 y a través del conducto 9 en circuito. Una cantidad del producto de salida de lavado, correspondiente al producto de entrada, se extrae del circuito y a través del conducto 10 se conduce al recipiente 11. En el lavado de ferrosulfato se transforma el amoníaco existente en el gas en sulfato amónico y la cantidad de ácido sulfhídrico correspondiente a la reacción se transforma en sulfuro (II) de hierro; al mismo tiempo se forman compuestos complejos de cianuro de hierro. El producto de salida de lavado llega desde el recipiente 11 total o parcialmente a través de la bomba 12 y del conducto 13 al oxidador 14, en cuya parte inferior al mismo tiempo se comprime a través del conducto 31 aire comprimido. El tratamiento del producto de salida de lavado en el oxidador se efectúa en corriente continua desde abajo hacia arriba. En el tratamiento en el oxidador, una parte del sulfuro (II) de hierro, existente en el producto de salida de lavado, se transforma en hidróxido (III) de hierro y en azufre elemental. La solución se extrae en la cabeza del oxidador a través de la tubería 15, llega al depósito 16 y desde allí a través de la bomba 17 y del conducto 18 a la fase III en la parte superior del lavador 2. En el caso de que los gases, que abandonen la fase II, contengan todavía pequeñas cantidades de amoníaco, éstas se eliminan en la fase III por el sulfato de hierro, que todavía está en la solución sobreoxidada. Además se efectúa en la fase III la combinación sin dejar restos

320855

17 01 1965



- 5 -

1 del ácido clorhídrico, todavía existente, y del ácido cianhídrico. El gas, que abandona el lavador por la tubería 3, por lo tanto, está depurado libre de trazas de amoniaco, ácido sulfhídrico y ácido cianhídrico, y se conduce hacia la refrigeración.

5 El producto de salida de lavado de la fase III, a través de la tubería 19, la bomba 20 y la tubería 21 se conduce también en circuito y, a través de la tubería 22, se extrae del circuito una cantidad correspondiente a la cantidad aportada. El producto de salida de lavado de la fase III se compone de una solución de sulfato amónico, principalmente con azufre elemental, sulfuro (II) de hierro, hidróxido (III) de hierro, eventualmente sulfuro (III) de hierro, compuestos complejos de cianuro de hierro y eventualmente sulfato de hierro residual disuelto.

15 El sulfato de hierro no puede separarse, como los otros compuestos, por vía mecánica, por ejemplo, por filtrado, de la solución de sulfato amónico. Como es condición previa para la preparación de sulfato amónico sólido puro, que la solución no contenga sulfato de hierro, según el invento, el producto de salida de lavado de la fase III se conduce al depósito 23, al que se conduce también la parte eventualmente no oxidada del producto de salida de lavado de la fase II. El producto de salida de lavado, respectivamente las mezclas de los productos de salida de lavado, a través de la bomba 24 y la tubería 25, se aporta a la fase I del lavado, en los que se ponen en contacto con el gas crudo que penetra a través del conducto 1.

En este tratamiento, el sulfato de hierro

320855



170000365

- 6 -

1 residual se transforma en sulfato amónico y sulfuro de hierro.
El producto de salida de lavado se conduce también en circuito
a través de la tubería 26, la bomba 27 y la tubería 28; el pro-
ducto de salida de lavado, libre de sulfato de hierro, llega a
través de la tubería 29, al depósito 30. La ulterior elabora-
5 ción se efectúa de tal manera que la solución se conduce a tra-
vés de la tubería 31 a un filtro, en el que se separan las ma-
terias sólidas, que se calcinan para la obtención del azufre.
El producto filtrado se elabora en un evaporador para obtener
10 sulfato amónico sólido.

Ejemplo de ejecución:

Como material de partida sirvió un gas
de fábrica de coque de composición usual con las siguientes im-
15 purezas:

10 g H_2S/Nm^3
8 g NH_3/Nm^3
1 g HCN/Nm^3

20 En 10.000 Nm^3 de este gas crudo, que se
sometieron al tratamiento según el invento, por lo tanto, es-
taban contenidos

100 kg de H_2S
80 kg de NH_3
25 10 kg de HCN .

El gas crudo primeramente se desalquitra-
nó electrostáticamente y después se suministró a la fase infe-
rior (fase I) del lavador, desde la que entró en la fase II con

320855

17



- 7 -

1

Los siguientes contenidos de impurezas:

6,5 g de H_2S/Nm^3

6,5 g de NH_3/Nm^3

0,7 g de HCN/Nm^3

5

(El tratamiento en la fase I se describe más abajo).

En la fase II se efectúa el lavado con una solución acuosa al 20% de ferrosulfato. Para lavar se necesitaron 630 Kg de esta sal.

10

La mezcla de gas, que abandona la fase II, contiene las siguientes participaciones de impurezas:

1,0 g de H_2S/Nm^3

0,5 g de NH_3/Nm^3

0,2 g de HCN/Nm^3

15

En la fase, según esto, se eliminan por lavado:

55 Kg H_2S

60 Kg NH_3

5 Kg HCN .

20

El producto de salida de lavado de la fase II se cargó, después de esto, en el oxidador y se trató con $400 Nm^3$ de aire en corriente continua, se oxidó en ello y después se agregó a la fase III como solución lavadora para el gas procedente de la fase II. El gas abandonó la fase II libre de trazas de H_2S, NH_3 y HCN . En la fase III se eliminaron por lavado según esto:

25

10 Kg de H_2S

5 Kg de NH_3

2 Kg de HCN .



1 El producto de salida de lavado de la fase
III se aportó como solución lavadora a la fase I y se utilizó
para el lavado previo del gas crudo, que penetra en el lava-
dor, que contenía en impurezas:

5 10 g de H_2S/Nm^3

8 g de NH_3/Nm^3

1 g de HCN/Nm^3

De los valores arriba indicados para el conte-
nido del gas en impurezas a la entrada en la fase II se dedu-
10 ce que en la fase I se extrajeron por lavado:

35 Kg de H_2S

15 Kg de NH_3

3 Kg de HCN

15 El producto de salida de la fase I no contenía
ya ningún sulfato de hierro y se componía de una solución apro-
ximadamente al 10% de sulfato amónico en la que entre otros
se encontraban los compuestos sólidos de cianuro de hierro y
de sulfuro de hierro.

20 N O T A.-
=====

El presente certificado de adición comprende
las siguientes reivindicaciones:

25 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la
patente principal número 317.786, solicitada por: procedimien-
to para la separación de amoniaco, ácido sulfhídrico y ácido
cianhídrico de gases que les contienen, caracterizadas por-
que el producto de salida de lavado de la sal lavadora de fe-



320855

1
5
10
15
20
25

rosulfato se trata total o parcialmente con oxígeno o con gases conteniendo oxígeno, especialmente con aire, y los gases, que abandonan el lavado de sal de ferrosulfato, para la eliminación sin dejar restos del amoníaco, del ácido sulfhídrico y del ácido cianhídrico, se someten a un lavado posterior con el producto de salida de lavado así tratado.

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque para el lavado de sal de ferrosulfato se utiliza una solución de ferrosulfato en condensado de gas.

3.- Mejoras según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizadas porque la solución lavadora para el producto lavador de ferrosulfato contiene tanta sal de ferrosulfato, que en el producto de salida de lavado, que se aporta al tratamiento oxidativo con oxígeno o con gases conteniendo oxígeno, todavía existe sulfato de hierro.

4.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque al producto lavador de ferrosulfato se le anteconecta una fase de tratamiento, en la que el gas crudo se lava con el producto de salida de lavado del medio lavador posterior.

5.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas porque la solución lavadora se conduce en circuito en todas las tres fases de lavado.

6.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas porque el tratamiento de los gases se efectúa antes de su refrigeración.

7.- Mejoras introducidas en el objeto de la



1 patente principal número 317.786, solicitada por: " Procedi-
miento para la separación de amoniaco, ácido sulfhídrico y
ácido cianhídrico de gases que les contienen ".

5 Según se describe y reivindica en la presen-
te memoria descriptiva y se ilustra con los dibujos que a la
misma se acompañan.

Consta esta memoria de diez hojas foliadas y
escritas a máquina por una sola cara.

10 Madrid, a 17 DIC. 1965

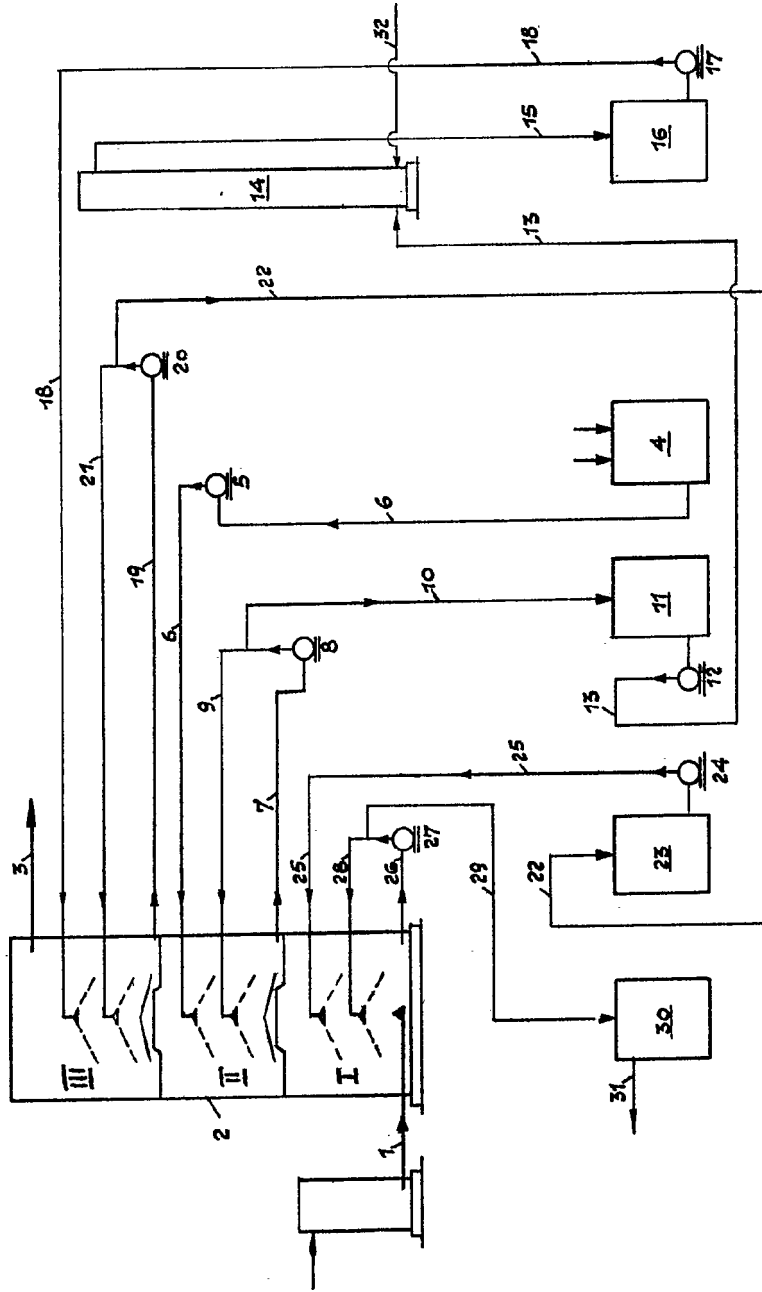
CARLOS ROEB
F. S. 

15

20

25

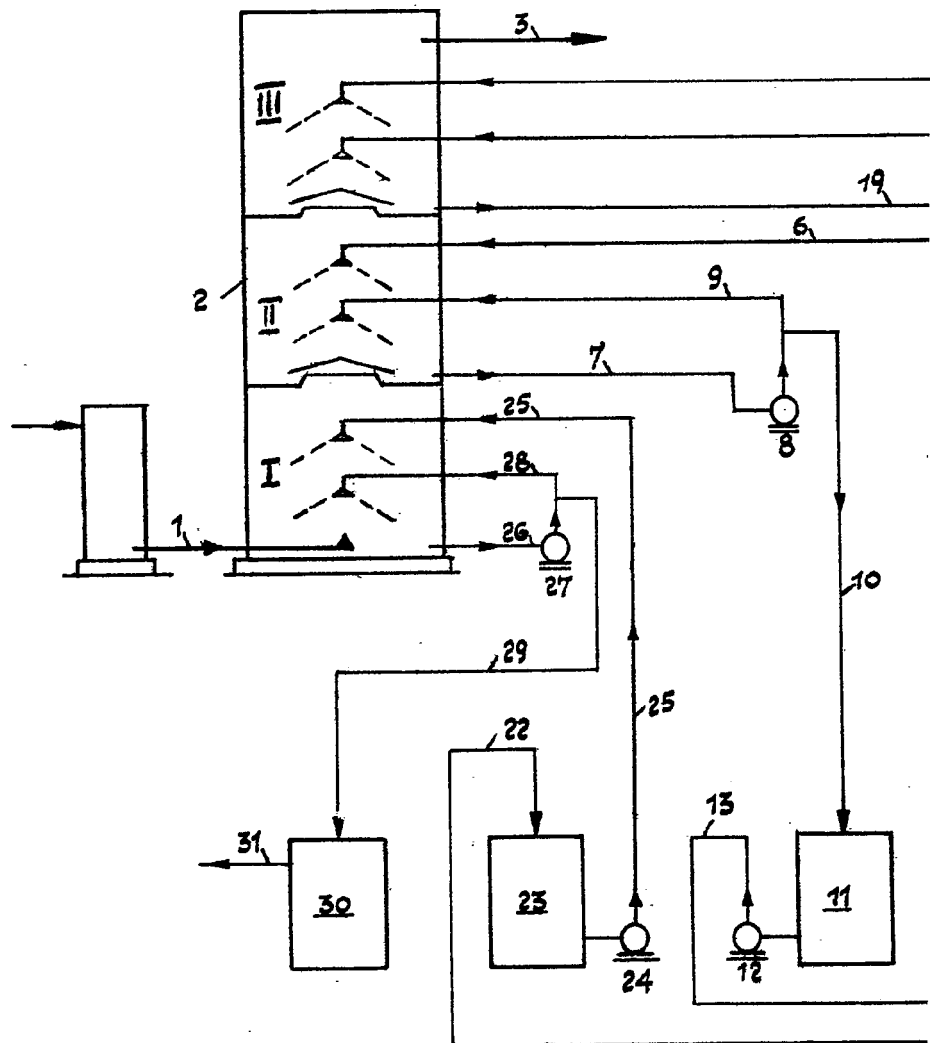
320855

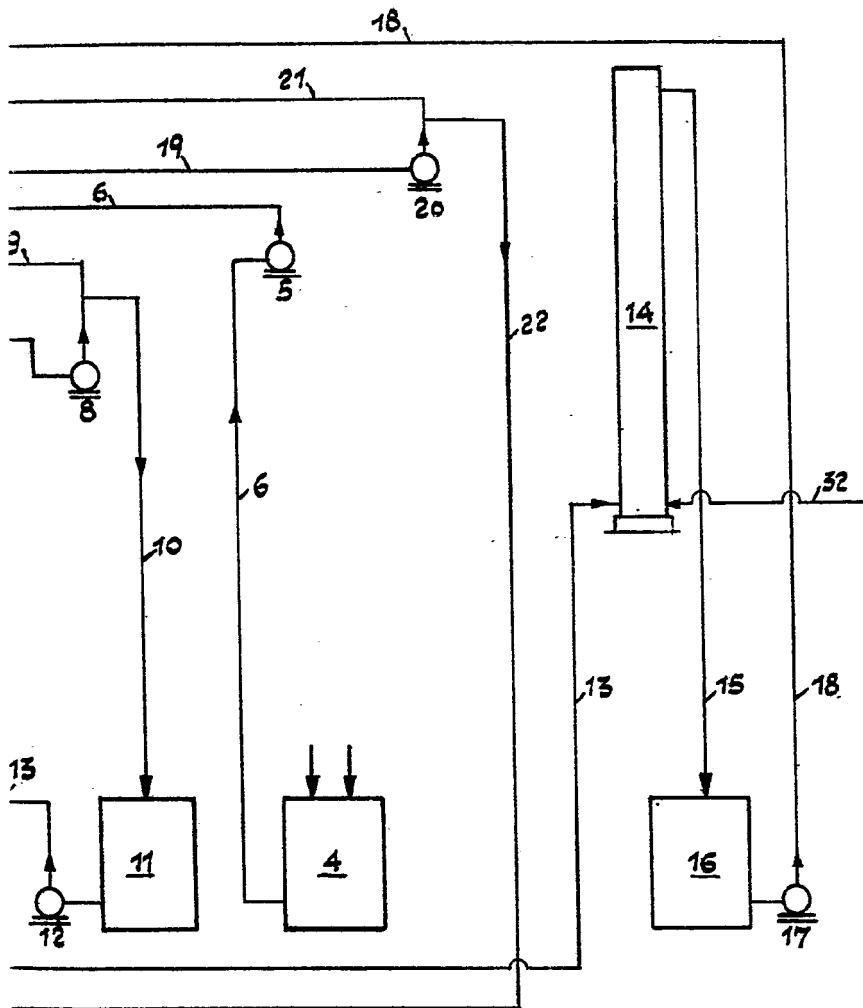


ESCALA VARIABLE

CARLOS ROEB
P.R.

320855





ESCALA VARIABLE
CARLOS ROEB
P. P.