



128478

nas veces presenta dificultades la eliminación de otros productos de la fabricación.

10

Numerosos procedimientos se han propuesto para la fabricación de sulfato amónico combinando anhídrido sulfuroso con amoniaco y oxidando después la solución acuosa de sulfito amónico. También se ha sugerido pasar anhídrido

15

sulfuroso o gases que lo contengan a través del líquido que contenga amoniaco en un saturador o en



recipiente de absorción, sometiendo al mismo tiempo el líquido a electrolisis, utilizando el hecho

20

conocido de que se produce ácido sulfúrico cuando pasa anhídrido sulfuroso por un baño en el que se electroliza un ácido o una sal.

Conforme al presente invento se puede fabricar sulfato amónico de dos maneras:

25

La primera consiste en poner una solución acuosa de sulfito amónico en contacto con un gas oxidante, de manera que se oxide parcialmente el sulfito amónico, y completar después la oxidación electrolíticamente para producir una solución de sulfato amónico.

30

La oxidación de una solución de sulfito amónico puede hacerse rápidamente en proporciones importantes por la acción del aire o de otros gases que contengan oxígeno, pero la oxidación completa, especialmente en presencia de una elevada

35

concentración de sulfato amónico, es más difícil y se ha comprobado que puede completarse rápidamente por electrolisis.

La segunda consiste en oxidar por elec-

125478

40

trolisis una solución acuosa de sulfito amónico en presencia de un cloruro soluble, preferentemente cloruro amónico. El ion cloro desempeña en la electrolisis la función de transportador de oxígeno. La solución de sulfito amónico que se ha de oxidar se puede obtener en la forma que se quiere,

45

preferentemente por combinación de anhídrido sulfuroso con amoniaco. Puede contener también una proporción importante de sulfato amónico, y así, conforme al presente invento, se puede electrolizar, en presencia de un cloruro soluble, preferentemente cloruro amónico, una solución preparada oxidando parcialmente soluciones de sulfito amónico por medio de gases que contengan oxígeno libre, conforme al primer procedimiento descrito.

50

200



En la ejecución del presente invento las aguas amoniacales pueden combinarse con anhídrido sulfuroso, que puede suministrarse en exceso. Este anhídrido sulfuroso se puede obtener quemando azufre o materiales que contengan azufre por métodos conocidos, o puede derivarse en todo o en parte de los gases de la combustión de calderas de vapor o de otros hogares, cuando estos gases lo contengan.

55

La oxidación del sulfito amónico resultante se inicia después por la acción de gases calientes que contengan oxígeno libre, y para esto se puede hacer que la solución de sulfito amónico fluya de arriba abajo en una torre provista de rellenos, o que pase por otra instalación equivalente, en la que se somete a la acción de una

60

65

La oxidación del sulfito amónico resultante se inicia después por la acción de gases calientes que contengan oxígeno libre, y para esto se puede hacer que la solución de sulfito amónico fluya de arriba abajo en una torre provista de rellenos, o que pase por otra instalación equivalente, en la que se somete a la acción de una

125478  
70

corriente de gases calientes que contengan oxígeno, como por ejemplo, productos de combustión que contengan oxígeno libre. En esta forma se produce la oxidación del sulfito y la masa del líquido se reduce por evaporación, al mismo tiempo que se eliminan en gran cantidad los fenoles, si los hubiere. A medida que la solución va haciéndose cada vez más concentrada, disminuye proporcionalmente la oxidación, pero es posible que la mitad del sulfito esté convertida en sulfato al mismo tiempo que el volumen del líquido puede estar reducido aproximadamente a una fracción de su volumen original.

75

80



La oxidación de la solución de sulfito amónico se termina después en un baño electrolítico y la eficiencia de esta operación se aumenta por existir ya en la solución cloruro amónico, que se puede añadir, si fuere necesario. Cuando se han empleado las

85

aguas amoniacales para la combinación con el anhídrido sulfuroso, el líquido producido contendrá ordinariamente cierta proporción de cloruro amónico. Si

90

es necesario, se puede añadir un cloruro soluble por ejemplo, cloruro de sodio y con preferencia cloruro amónico. La electrolisis se suspende antes que se oxiden el tiocianato o el tiosulfato, si los hay. La solución oxidada se puede evaporar por los

95

métodos conocidos para obtener cristalizada una sal amónica comercial, compuesta principalmente de sulfato amónico con algo de cloruro. Las aguas madres que contengan tiocianato y tiosulfato amónico se pueden tratar por métodos conocidos.

100

En vez de emplear las aguas amo-

128478

105

niascales se puede obtener el amóniaco en la forma usual, destilando las aguas amoniacaes con cal, o por otros procedimientos, por ejemplo, por síntesis.

110



115

La oxidación del sulfito amónico por la acción de gases ricos en oxígeno se puede acelerar empleando un catalizador eficiente. Las sales de los metales pesados actúan con catalizadores en condiciones convenientes de acidez o de alcalinidad. Pueden emplearse, en condiciones apropiadas, sales manganosas, cloruro de cobre, sales de cobalto, como el cloruro o sales de hierro, preferentemente sales ferrosas. Es necesario,

por consiguiente, determinar el grado de acidez o de alcalinidad de la solución en que son más eficientes los catalizadores, pues cualquier variación sustancial de las condiciones óptimas puede reducir o anular completamente la acción catalítica de los compuestos metálicos. Generalmente

120

hablando las condiciones del medio deben asegurar por lo menos que el catalizador permanezca completamente disuelto. Cuando se emplean como catalizadores sales de cobalto, debe mantenerse constantemente la alcalinidad de la solución hasta que se termine la oxidación. Es necesaria una alcalinidad en la que el valor mínimo de PH es de 8.

125

El uso de las sales de cobalto como catalizadores no es tan conveniente como el de las sales de hierro por varias razones. En primer lugar se ha tropezado con dificultades para obtener una oxidación completa con el auxilio de las sales de cobalto en presencia de una elevada con-

130

12548

centración de sulfato amónico. Cuando se trata de obtener sulfato amónico de soluciones acuosas, es necesario oxidar el sulfito amónico en presencia de una elevada concentración de sulfato amónico, por ejemplo, hasta unos 400 gr. por litro de solución, para reducir al mínimo cualquier evaporación posterior que haya que hacer.

135

140



Por otra parte, la condición esencial de alcalinidad excluye la posibilidad de emplear sales de cobalto cuando se trata el amoniaco con exceso de anhídrido sulfuroso, puesto que estas soluciones tienen reacción ácida. Es conveniente una reacción ligeramente ácida durante la oxidación por gas para evitar pérdidas de amoniaco. Si los gases oxidantes arrastran el amoniaco, puede ser necesario recuperarlo por absorción o poner los gases de escape en contacto con anhídrido sulfuroso no combinado.

145

150

Los catalizadores preferibles son las sales ferrosas, que se pueden mezclar con las aguas amoniacaes, por ejemplo, en forma de sulfato ferroso, o incorporarlas poniendo las aguas en contacto con hierro metálico, por ejemplo, la superficie interna de los aparatos. Las sales de hierro sólo son activas en soluciones marcadamente ácidas, es decir, en soluciones en que el valor de  $P_H$  no exceda aproximadamente de 6. Es de notar, sin embargo, que la temperatura influye en la conducta del hierro. La temperatura máxima permisible a que deben exponerse las soluciones de sulfito amónico y sales de hierro es de  $60^{\circ}C$ . Es preferible, no

155

160

12-5478

165

obstante, mantener estas soluciones a una temperatura inferior a 40° C, pues a estas temperaturas bajas las soluciones son relativamente estables, aun con ligeras variaciones en la acidez. A temperaturas de 50°C o superiores se produce rápidamente la precipitación del hierro si el valor de P<sub>H</sub> pasa, aunque sea momentáneamente, de 6. No es conveniente intentar corregir esto aumentando la acidez, porque de ello pueden resultar pérdidas de anhídrido sulfuroso.

170

Como se ve, con los procedimientos de fabricación de sulfato amónico conforme a este invento no se necesita emplear ácido sulfúrico para fijar el amoniaco y se puede utilizar para este objeto el azufre contenido en el carbón del que se deriva el amoniaco, bien quemando el material agotado que se emplea para la depuración del gas del alumbrado, bien utilizando el anhídrido sulfuroso procedente de la combustión del carbón o del coque obtenido del mismo. Además, tampoco es necesario emplear ácido para fijar la parte de amoniaco contenida en las aguas amoniacales en forma de cloruro. Asimismo se ve que se puede utilizar el "calor perdido" para evaporar el líquido en el primer periodo de la oxidación, y que se elimina o reduce a un mínimo la producción de cuerpos extraños.

175



180

Después de la oxidación pueden someterse las soluciones a un procedimiento apropiado de cristalización, para obtener sulfato amónico sólido. Si contienen hierro u otro catalizador, se pueden tratar de manera conveniente para eliminarlos antes

185

190

195

de la cristalización.

Por vía de ejemplo, podemos decir que en la oxidación electrolítica se ha obtenido un elevado grado de eficiencia con una densidad de corriente de 2 amperios por decímetro cuadrado.

200

El voltaje debe ser muy bajo; así, se han obtenido resultados satisfactorios con una tensión de 0,35 voltios y una densidad de corriente de 0,6 amperios por decímetro cuadrado.

206



Se ha comprobado que la oxidación electrolítica del sulfito amónico no es reversible y por consiguiente no es necesario separar los ánodos del líquido mediante diafragmas u otros procedimientos análogos. Conviene en todo caso agitar el líquido en el baño para evitar pérdidas de amoníaco y anhídrido sulfuroso, libres, que de otro modo tienen tendencia a acumularse alrededor de los electrodos, debido a la emigración iónica.

210

Los electrodos pueden ser de cartón o de cualquier otro material que no reaccione con el sulfito, el sulfato y el cloruro amónico. Se pueden utilizar haces de barras de carbón con soportes de latón. Uno de los electrodos o los dos pueden ser giratorios, para agitar el electrolito.

215

220

En el primer procedimiento la solución puede contener inicialmente de 10 a 20 % de sulfito amónico, que se reducirá hasta 5 % por la oxidación con gases oxidantes; pero el invento no está limitado a estas proporciones. Se ha comprobado que en la oxidación electrolítica es conveniente una concentración de 4 % de cloruro amónico.

225

128478

230

En el segundo procedimiento, el electrolito puede contener cualquier proporción de sulfito amónico, con sulfato amónico o sin él. Sin embargo, se ha comprobado que las soluciones que contienen menos de 4 % de sulfito amónico en ausencia de cloruro soluble se oxidan en menor proporción y por tanto los beneficios de la presencia de cloruro amónico son más evidentes en estas soluciones. No obstante, las soluciones pueden ser inicialmente

235

mas concentradas. Las soluciones obtenidas por previa oxidación con gases oxidantes pueden tener 5 % de sulfito amónico. Se ha comprobado que es conveniente una concentración de 4 % de cloruro amónico.



240

-o- N O T A -o-

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida ni practicada en España que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Diez años, son los siguientes:

245

1º - Un procedimiento para la fabricación de sulfato amónico, que consiste en poner una solución acuosa de sulfito amónico en contacto con un gas oxidante como aire, para oxidar parcialmente el sulfito amónico, y en completar después

250

la oxidación electrolíticamente, para obtener una solución de sulfato amónico.

2º - Un procedimiento como el reivindicado en el punto 1º, en el que la oxidación se pro-

125478

255

duce en presencia de una sal de un metal pesado como catalizador, en condiciones apropiadas de acidez o de alcalinidad, como queda descrito.

260

3º - Un procedimiento como el reivindicado en los puntos 1º y 2º, en el que la oxidación por medio de gases se produce poniendo la solución en contacto con gases calientes que contengan oxígeno libre, como productos de la combustión.

265



4º - Un procedimiento como el reivindicado en el punto 3º, en el que la solución de sulfito amónico fluye de arriba abajo en una torre provista de rellenos, en contacto con los gases que contienen oxígeno libre.

270

5º - Un procedimiento para la fabricación de sulfato amónico como el reivindicado en cualquiera de los puntos anteriores, en el que la solución se mantiene ligeramente ácida y contiene una sal de hierro, preferentemente ferrosa, como catalizador, durante el primer periodo de la oxidación.

275

6º - Un procedimiento como el reivindicado en el punto 5º, en el que la sal de hierro se introduce poniendo la solución ligeramente ácida en contacto con hierro metálico.

280

7º - Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de los puntos anteriores, en el que la electrolisis, cuando la solución contiene tiocianatos o tiosulfatos o ambos compuestos, se suspende antes que haya sido oxidada una proporción importante de estos cuerpos.

8º - Un procedimiento como el reivin-

125478

285

dicado en cualquiera de los puntos anteriores, en el que la solución de sulfito amónico que ha de ser oxidada se produce combinando amoniaco con anhídrido sulfuroso.

290

9º - Un procedimiento para la fabricación de sulfato amónico por oxidación de soluciones de sulfito amónico en dos periodos, como queda descrito.

295



10º - Un procedimiento para la fabricación de sulfato amónico, que consiste en oxidar por electrolisis una solución acuosa de sulfito amónico en presencia de un cloruro soluble, preferentemente cloruro amónico.

300

11º - Un procedimiento como el reivindicado en el punto 10º, en el que la solución antes de la electrolisis contiene una proporción importante de sulfato amónico.

308

12º - Un procedimiento como el reivindicado en el punto 10º, en el que la solución de sulfito amónico que se ha de oxidar se produce por el procedimiento reivindicado en el punto 8º

310

13º - Un procedimiento como el reivindicado en el punto 10º, en el que la solución de sulfito amónico se prepara absorbiendo anhídrido sulfuroso en aguas amoniacales.

315

14º - Un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de los puntos anteriores, en el que la solución que se ha de electrolizar ha sido preparada oxidando parcialmente una solución de sulfito amónico por medio de gases que contengan oxígeno libre.

125478

15º - Un procedimiento para la fabricación de sulfato amónico en el que la solución de sulfito y cloruro amónico se oxida electro-líticamente, como queda descrito.

320

16º - Mejoras en la fabricación de sulfato amónico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

325

Esta Memoria consta de doce hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 4 de marzo de 1952.

P. A.

Alberto de Alencastre

Por Poder

