

PATENTE DE INVENCION

REGISTRADA EN ESPAÑA

CON EL Nº

P.E.-9. 221358

**221358**

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento de obtención de sulfato amónico"

=====

SOLICITANTE: INSTITUTO NACIONAL DE INDUSTRIA,  
entidad española, domiciliada en  
Madrid, Plaza de Salamanca, 8.

INVENTORES: Angel Vian-Ortuño,  
Conrado Iriarte-Fernández y  
Carlos Melches-Serrano.

=====

23



221358

221358

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento de obtención de sulfato amónico"

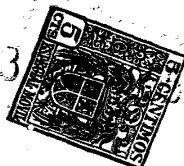
---

SOLICITANTE: INSTITUTO NACIONAL DE INDUSTRIA,  
Entidad española, domiciliada en  
Madrid, Plaza de Salamanca, 8.

---

La gran mayoría de los métodos conocidos y practicados para la obtención de sulfato amónico, se basan en la neutralización del ácido sulfúrico por el amoníaco; por ello dependen de la previa e inmediata fabricación de dicho ácido. Para que resulten económicos necesitan grandes instalaciones, compatibles, sobre todo en cuanto a su límite inferior de capacidad de producción, con las exigencias de la industria del ácido sulfúrico.

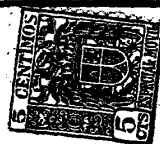
Por otra parte, los métodos propuestos hasta la fecha en los que se prescinde del ácido sulfúrico y se parte de dióxido de azufre, amoníaco, agua y oxígeno (o aire), to-



221358

dos éstos en estado gaseoso, para llegar a obtener directamente sulfato amónico, presentan el inconveniente de que éste se consigue con rendimientos muy bajos y viene acompañado de sulfito amónico. Esto obliga a eliminar u oxidar este último, con el consiguiente encarecimiento de la fabricación, hasta el punto de que ninguno de tales métodos -que en su día fueron objeto de patentes, ya caducadas todas ellas- ha prosperado y en la actualidad se encuentran totalmente relegados. Lo mismo puede decirse de sus variantes basadas en la conversión por etapas sucesivas, pasando por el sulfito (o bisulfito) amónico como intermediario obligado. Tampoco han prosperado los métodos en que, para incrementar el grado de oxidación del producto, se acude a los óxidos de nitrógeno, aprovechando su acción catalítica oxidante, pero en fase gaseosa homogénea. En estas condiciones, para que tal acción resulte algo eficaz hay que manejar concentraciones relativamente elevadas de dichos óxidos.

Otro inconveniente de todos estos métodos en que directamente se parte de dióxido de azufre, amoníaco, agua y oxígeno, en estado gaseoso todos ellos, es que no se aprovecha y hasta es obstáculo la elevada tonalidad térmica de las reacciones implicadas. Además, han pretendido operar siempre a temperatura bastante baja (18-50°C, en todo caso por debajo de 100-120°C); así es difícil eliminar los calores de reacción y obliga a llevar la operación a ritmo lento y a diluir los reactantes con gases inertes hasta diluciones que en otro caso serían innecesarias. Como no se puede elevar la temperatura de reacción, porque no se formaría sulfito amónico (compuesto que se obtiene primaria y fundamentalmente con tales procedimientos y que es inestable por encima de 120°C), queda



insoluble el problema de la recuperación práctica de los calores de reacción.

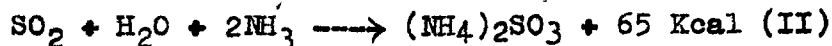
45 El presente invento resuelve la obtención de sulfato amónico a partir de dióxido de azufre, amoníaco, agua y oxígeno, de manera que se salvan todos los inconvenientes mencionados sin perjuicio de la recuperación eficaz del calor desarrollado en el proceso.

50 Hemos encontrado que el dióxido de azufre, el amoníaco, el agua y el oxígeno, todos en estado gaseoso, pueden reaccionar entre sí en presencia de una materia sólida de tamaño subdividido mantenida en suspensión, y a temperatura y presión adecuadas, para dar sulfato amónico con gran rendimiento y sustancialmente exento de sulfito amónico y de otros 55 compuestos de azufre tetravalente. Además, el calor de reacción se puede recuperar en alto grado, a través de las paredes del aparato y sustrayéndolo de los gases sobrantes del proceso.

El proceso implica un conjunto de reacciones complejas consecutivas, pero puede representarse por la reacción 60 global:



La materia sólida de tamaño subdividido acelera el transcurso de la reacción y encauza el proceso de manera 65 que no se produce sulfito amónico, que de otra forma tendría lugar de acuerdo con la reacción global



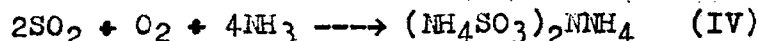
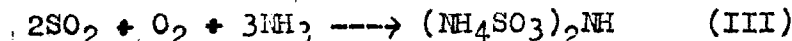
70 Para la máxima acción catalítica de dicha materia sólida, y para mejor recuperar el calor desprendido en la reacción (I) es esencial mantenerla en suspensión turbulenta en la corriente de gases que han de pasar a su través de



221358

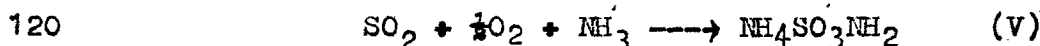
abajo hacia arriba a una velocidad adecuada a las caracte-  
rísticas dinámicas de las partículas. Se puede operar por  
cargas, pero lo mejor es trabajar en régimen continuo. Sobre  
75 este supuesto, la manera de operar preferida por nuestra in-  
vención consiste en alimentar continuamente la cámara de  
reacción, de dimensiones ajustadas al caudal gaseoso, por su  
parte inferior con dióxido de azufre, amoníaco, oxígeno y agua,  
80 todos ellos en fase de vapor y perfectamente mezclados. El  
caudal de gases será tal que la materia sólida granulada dis-  
puesta en el interior de la misma (sobre una placa perforada,  
por ejemplo) se mantenga en suspensión turbulenta, sin que  
sea arrastrada masivamente por la corriente ascendente de ga-  
ses. En esta zona tienen lugar los procesos parciales que glo-  
85 balmente dan lugar a la reacción (I), cuando la temperatura  
y la presión alcanzan los valores que más adelante se indi-  
can y discuten. El producto de la reacción, constituido sus-  
tancialmente por sulfato amónico, se obtiene en estado sóli-  
do y sale arrastrado por los gases sobrantes afuera de la cá-  
90 mara de reacción, habida cuenta su tamaño de grano (polvo mi-  
crocrystalino) y densidad, donde se le recoge.

La proporción volumétrica de reactantes será, teó-  
ricamente, la estequiométrica; en la práctica de nuestro pro-  
cedimiento cabe cierta flexibilidad, quedando sus límites  
95 impuestos por las condiciones de operación; así, la proporción  
de oxígeno conviene que sea superior a la estequiométrica pa-  
ra garantizar el adecuado grado de oxidación de los produc-  
tos; el agua, en cambio, puede estar en defecto, pues si bien  
se forma entonces, junto con sulfato amónico, imidodisulfona-  
100 to diamónico o triamónico, de acuerdo con las reacciones glo-  
bales:



la presencia de estos compuestos, al contrario de lo que ocu-  
 105 rre con el sulfito amónico, no resta valor al sulfato amóni-  
 co, por lo menos en cuanto a su utilización como fertilizan-  
 te, pues son por sí fertilizantes además de contribuir a la  
 rapidez de maduración de las fanerógamas.

El que tales reacciones se produzcan junto con la  
 110 fundamental y preferente de nuestro procedimiento, y en qué  
 extensión, depende, además, de la relación volumétrica dióxi-  
 do de azufre/amoniaco en la mezcla reaccionante. Esta rela-  
 ción puede variar, de acuerdo con las demás condiciones de  
 operación, entre amplios límites: puede hacerse igual a 2,  
 115 como máximo, e igual a 1/4 como mínimo. Mantener en todo mo-  
 mento dicha relación dentro de estos límites y de acuerdo  
 con las demás condiciones de operación tiene por objeto, ade-  
 más, impedir la formación de sulfamato amónico según la reac-  
 ción global:



que por sus propiedades herbicidas es indeseable en los fer-  
 tilizantes.

En cuanto a la admisión y estado de los reactantes  
 en la cámara de reacción, lo esencial es que todos ellos, y  
 125 en las proporciones debidas, se encuentren en el interior de  
 la misma en estado gaseoso o de vapor y que atraviesen la zo-  
 na de suspensión turbulenta de la materia sólida granulada,  
 pudiéndose realizar la admisión de modo que todos ellos se  
 encuentren mezclados íntimamente ya desde el instante en que  
 130 tal admisión se efectúa, o bien que dos o más de ellos se mez-  
 clen entre sí ya dentro de la cámara de reacción, antes de



hacerlo con los restantes. Por ejemplo, pueden mezclarse primero el dióxido de azufre con el oxígeno, y alimentar se paradamente los demás reactantes; o bien, alimentar mezcla- 135 dos el amoníaco y el sulfuroso y por otro lado hacer lo mis- mo con el oxígeno y el vapor de agua. Como se comprende, son muchas las variantes que en este sentido pueden darse, sin que el procedimiento quede limitado por ninguna de ellas.

Para regular la violencia de la reacción pueden 140 alimentarse, conjuntamente con los gases reaccionantes, otros gases que no perjudiquen, como el nitrógeno, y que actúen de diluyentes y contribuyan a la suspensión turbulenta de la ma- teria sólida y al arrastre del producto final. Por eso se puede alimentar en lugar de oxígeno puro, aire, enriquecido 145 con oxígeno o con nitrógeno si es menester.

La materia sólida subdividida está constituida, al menos parcialmente, por sustancias catalíticas "de contacto" (por ejemplo  $V_2O_5$  sobre "soporte") que aceleren la conversión de los reactantes a sulfato amónico. El catalizador puede 150 actuar también oxidando algo de amoníaco a óxidos de nitrógeno, a temperatura superior a los  $250^\circ$ . La presencia de óxidos de nitrógeno es conveniente, pues contribuye a la formación de sulfato amónico. En nuestro procedimiento basta una proporción pequeña de estos óxidos, por la presencia de la materia 155 sólida de contacto (en torno de la cual los reactantes se en- cuentran a una concentración superior al resto de la fase ga- seosa homogénea). Cuando se opere a menos de  $250^\circ C$ , será muy conveniente, para mantener la concentración adecuada de óxi- dos de nitrógeno, introducir en la cámara de reacción éstos 160 o sustancias que los produzcan en las condiciones de operación.

Otro modo de conseguir la concentración adecuada de



óxidos de nitrógeno es generarlos dentro de la cámara de reacción a partir de los elementos del aire, mediante descargas de alta tensión.

165 Otra misión fundamental de la materia sólida granulada es la de actuar de vehículo transmisor de calor desde la zona de reacción a las paredes de la cámara de reacción, a las que hay adosado un cambiador de calor; para que la transmisión de calor sea suficientemente elevada dicha materia sólida ha de mantenerse en suspensión turbulenta en la corriente de gases; de otra manera la cámara habría de tener dimensiones muy grandes. La transmisión de calor depende del tamaño de grano y de la naturaleza de la materia sólida en suspensión; por eso, a los sólidos de acción catalítica les pueden acompañar otros, como carborundo o cuarcita, que aunque sean aquí químicamente inertes actúan favoreciendo al máximo dicha transmisión de calor.

La temperatura de reacción puede estar comprendida entre 18 y 450°C; como la transmisión, y por ende la recuperación de calor, aumenta con el gradiente de temperaturas, no será aconsejable operar por debajo de los 200°C. El límite superior de temperatura viene marcado por la estabilidad del sulfato amónico y por el valor de la constante de equilibrio de la reacción (I), por eso los 450°C sólo se pueden alcanzar a una presión de unas 5 atmósferas absolutas; a mayor temperatura, aunque se eleve mucho más la presión ya no es estable el sulfato amónico; por debajo de 350°C no es necesaria sobrepresión alguna. Por eso el intervalo preferido de temperaturas de reacción será el de 200-350°C.

190 La presión juega un papel muy importante. Cuando se opere por encima de 350°C ya hemos dicho que habrá de ser



superior a la atmosférica; en cambio, cuando la temperatura de trabajo sea baja puede convenir mantener la presión inferior a aquella; en todo caso la presión de operación ha de ser tal que contribuya a evitar el bloqueo de los gránulos de catalizador por el sulfato amónico sólido. En general se podrá operar de acuerdo con las demás condiciones, dentro de un dominio de presiones que va de 0,1 a 5 atms. absolutas.

En conjunto, el método preferido en esta invención es el continuo con aportación regular de los reactantes, eliminación también regular del producto y del calor de reacción y eventual recirculación de los gases de salida, previa la separación del producto de reacción. Esta eventual recirculación puede venir impuesta cuando el tiempo de residencia de los gases reaccionantes en la zona de reacción sea insuficiente para lograr de una sola vez un rendimiento aceptable en sulfato amónico, ya que como se comprende a la vista de las particulares características del procedimiento no puede elevarse indefinidamente dicho tiempo de residencia.

La forma de recuperar, si interesa, cualquier componente gaseoso no reaccionado y la de separar los sólidos mediante electrofiltros, ciclones u otros aparatos, así como las dimensiones adecuadas de los gránulos de sólidos en suspensión y las velocidades de paso de los gases a través de la cámara de reacción para conseguir conjuntamente el estado de suspensión impuesto, no suponen novedad y por eso no se detallan. Tampoco es novedad, separadamente considerado, el recuperar el calor de la reacción para producir vapor de agua y energía eléctrica, ni la técnica de la recuperación.

El catalizador sólido se puede renovar continuamente o intermitentemente, aprovechando la facultad de fluir propia de los sólidos subdivididos en régimen de capa turbulenta,



técnica bien conocida y aplicada a los procesos de "cracking" de petróleos y otros, pero no para el aquí expuesto.

225            Descrita suficientemente la naturaleza del inven-  
to y la manera de ponerlo en práctica, debe hacerse cons-  
tar que las disposiciones anteriormente indicadas son sus-  
ceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alte-  
ren su principio fundacional, reivindicándose con arreglo a  
230 las siguientes

#### NOTAS REIVINDICATORIAS

1<sup>a</sup>.- Procedimiento de obtención de sulfato amóni-  
co libre de sulfito amónico y de cualesquiera otros compues-  
tos de azufre tetravalente, caracterizado porque se opera de  
235 modo continuo y se parte directamente de dióxido de azufre,  
agua, amoníaco y oxígeno (aire), todos ellos en estado gaseo-  
so, a los que se hace reaccionar conjuntamente en presencia  
de materias sólidas de tamaño subdividido mantenidas en sus-  
pensión turbulenta en la corriente de gases que pasan a su  
240 través de abajo hacia arriba, y porque el calor de reacción  
se recupera a su vez en alto grado extrayéndolo directamente  
de la cámara donde tiene lugar la reacción.

2<sup>a</sup>.- Procedimiento según reivindicación 1, carac-  
terizado porque la proporción de reactantes es tal que el  
245 producto se obtiene en estado sólido y sale arrastrado por  
los gases afuera de la cámara de reacción, donde se le re-  
coge.

3<sup>a</sup>.- Procedimiento según reivindicaciones 1 y 2,  
caracterizado porque la proporción de oxígeno contenida en  
250 la mezcla reaccionante es suficiente para garantizar el  
adecuado grado de oxidación de los productos.



42.- Procedimiento según reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque la proporción de agua contenida en la mezcla reaccionante no es superior a la estequiométricamente necesaria para la formación de sulfato amónico.

52.- Procedimiento según reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la relación molar de dióxido de azufre a amoníaco en la mezcla reaccionante se regula, de acuerdo con las demás condiciones de operación, entre los valores 2 y 1/4.

62.- Procedimiento según reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque los reactantes se encuentran en fase gaseosa una vez dentro de la cámara de reacción.

72.- Procedimiento según reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la admisión de los reactantes en la cámara de reacción se realiza de modo y manera que todos ellos se encuentren mezclados íntimamente ya desde el instante en que tal admisión se efectúa.

82.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la admisión de los reactantes en la cámara de reacción se realiza de modo y manera que dos o más de ellos, una vez dentro de la cámara de reacción, se mezclen entre sí antes de hacerlo con los restantes.

92.- Procedimiento según reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la violencia de la reacción se regula por la inyección eventual de gases diluyentes inertes, no perjudiciales frente a los reactantes y productos im-



plicados en el procedimiento.

280 10<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones  
3 y 9, caracterizado porque se utiliza como gas diluyen-  
te el nitrógeno, de tal manera que puede emplearse aire,  
aire enriquecido en oxígeno, o aire enriquecido en nitró-  
285 geno, para conseguir al mismo tiempo las concentraciones  
deseadas de oxígeno y de gas diluyente en la mezcla de  
reactantes.

11<sup>a</sup>.- Procedimiento según reivindicación 1, ca-  
racterizado porque la materia sólida de tamaño subdividi-  
do está constituida por un catalizador de contacto que ace-  
290 lera la conversión de los reactantes en sulfato amónico.

12<sup>a</sup>.- Procedimiento según reivindicaciones 1 y  
11, caracterizado porque el catalizador de contacto hace  
que una pequeña fracción del amoníaco presente se oxide a  
óxidos de nitrógeno con el concurso del reactante oxíge-  
295 no.

13<sup>a</sup>.- Procedimiento según reivindicaciones 1, 11  
y 12, caracterizado porque el conjunto de todos los sólidos  
granulares que se utilicen puede estar constituido,  
además de por los que tienen acción catalítica, también por  
300 otros que aunque sean inertes desde el punto de vista quí-  
mico favorezoan la transmisión del calor de reacción que  
se produce en la cámara.

14<sup>a</sup>.- Procedimiento según reivindicaciones 1 a  
13, caracterizado porque la tonalidad térmica de la reac-  
305 ción se recupera haciendo que la cámara de reacción sea  
simultáneamente un cambiador de calor.

221358



310 152.- Procedimiento según reivindicaciones 1, 11, 12, 13 y 14, caracterizado porque los sólidos granulares se mantienen en suspensión turbulenta en la corriente de gases, para elevar la transmisión del calor entre la masa reaccionante y las paredes del cambiador de calor.

315 162.- Procedimiento según reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque la temperatura de reacción está comprendida entre 18 y 450°C, preferentemente entre 200 y 350°C.

172.- Procedimiento según reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque la presión dentro de la cámara de reacción está comprendida entre 0,1 y 5 atmósferas absolutas.

320 182.- Procedimiento según reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque dentro de la cámara de reacción se mantiene en todo momento una concentración adecuada de óxidos de nitrógeno.

325 192.- Procedimiento según reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque la concentración adecuada de óxidos de nitrógeno se consigue por introducción de éstos o de sustancias capaces de proporcionarlos en las condiciones de operación, dentro de la cámara de reacción.

330 202.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 12 y 18, caracterizado porque la concentración adecuada de óxidos de nitrógeno se consigue generándolos dentro de la cámara de reacción a partir de los elementos del aire, mediante descargas de alta tensión,

335 21<sup>a</sup>.- Procedimiento según reivindicaciones 1 a 20, caracterizado porque la reacción se efectúa de manera continua con aportación regular de los reactantes, eliminación también regular de los productos y eventual recirculación de los gases de salida, previa la separación del producto de reacción.

340 22<sup>a</sup>.- Procedimiento de obtención de sulfato amónico por el proceso reivindicado por todas y cada una de las precedentes reivindicaciones.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 de Abril de 1955

INSTITUTO NACIONAL DE INDUSTRIA



P. R.  
I. A. CRUZ  
P. R.  
*[Handwritten signature]*