

276 718

276 718

MEMORIA DESCRIPTIVA
DE LA
PATENTE DE INVENCION

Que se solicita por 20 años para España.

A favor de Empresa Auxiliar de la Industria, S.A.
entidad española domiciliada en
Madrid, Plaza de Salamanca, número 8

Por "UN PROCEDIMIENTO PARA OXIDAR CUANTITATIVAMENTE
LAS DISOLUCIONES DE SULFITO AMONICO A SULFATO AMONICO"

Deñ que son inventores: D. Angel VIAN ORTUÑO y
D. Vicente MARTIN MUNICIO

Madrid, 23 ABR 1962

276718



MEMORIA DESCRIPTIVA

de la PATENTE DE INVENCION que se solicita por 20 años para España, a favor de EMPRESA AUXILIAR DE LA INDUSTRIA, S.A., entidad española domiciliada en Madrid, Plaza de Salamanca 8, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA OXIDAR CUANTITATIVAMENTE LAS DISOLUCIONES DE SULFITO AMONICO A SULFATO AMONICO"

del que son inventores: D. Angel VIAN ORTUÑO y

D. Vicente MARTIN LUBICIO.

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para oxidar cuantitativamente el sulfito amónico producido por absorción de dióxido de azufre por métodos conocidos, en unas condiciones de rendimiento y velocidad tales que permiten obtener, en condiciones económicamente ventajosas, sulfato amónico utilizable con fines industriales.

5.

Como es sabido, la recuperación y ulterior aprovechamiento de los gases de reducida concentración producidos en la industria (fábricas de ácido sulfúrico, centrales térmicas, determinadas fundiciones metalúrgicas, etc.) constituye un problema al que se viene tratando de dar solución

10.

276718



efectiva con el doble fin de no contaminar la atmósfera y de evitar que se pierda sin utilidad alguna.

15. La absorción selectiva de dichos gases en agua, en soluciones acuosas de cal o carbonato cálcico, o en soluciones amoniacaes, constituye un hecho conocido y aplicado a dicho problema. A pesar de ello, el posterior tratamiento necesario para aprovechar dichas soluciones presenta inconvenientes que no han conseguido salvarse hasta ahora.

20. En el caso de utilizar como absorbente el amoníaco disuelto en agua o disoluciones salinas, los mencionados inconvenientes se pueden resolver sometiendo los líquidos sulfíticos-amoniacaes, resultantes de la absorción, a un simple tratamiento con oxígeno que los transforme en disolución de sulfato amónico susceptible de ser cristalizada después para recuperar la sal. Sin embargo, esta oxidación directa no es posible en la práctica, ya que la gradual variación del pH de la solución disminuye el rendimiento hasta paralizar la transformación. Se ha intentado evitar esto mediante la adición de catalizadores tales como determinadas sales de cobalto, cobre y hierro, y también verificando la reacción por vía electrolítica; pero la oxidación se paraliza prácticamente al cabo de algún tiempo.

30. Nosotros hemos encontrado que llevando a cabo la oxidación del sulfito a sulfato en presencia de unas bases orgánicas nitrogenadas, en las condiciones que más adelan



276718

- te se indican, se aumenta sensiblemente la velocidad de reacción y se elevan las conversiones hasta alcanzarse el 100%, presentando además el procedimiento la ventaja de
45. que dicha base, por ser insoluble, forma fase heterogénea con la disolución acuosa de sulfito-sulfato amónico, con lo que la separación posterior de la misma puede realizarse por decantación, cristalizándose después el sulfato amónico por simple enfriamiento o, en todo caso, por evaporación del agua si la solución no fuera sobresaturada.
50. En esta forma la cristalización es perfecta y adecuada al fin que haya de darse al producto de salida -fertilizante, etc.- siendo sus condiciones menos críticas que cuando hay que separar otros compuestos, como sucede en diversos procedimientos.
- 55.

- La base orgánica utilizada en el reactor de oxidación puede ser cualquiera que tenga carácter nitrogenado, como por ejemplo, la piridina, las picolinas, lutidinas, colidinas, la quinoleína, las bases pirídicas del alquitrán ("piridinas pesadas"); las de tipo asimismo piridínico que se obtienen en la industria petroquímica, tales como la metil-etil piridina, etc., aquellas otras que contienen anillos pirídicos condensados, tales como el biperidilo, etc., y los derivados que todas ellas originan.
- 60.
- 65.

- Para que la oxidación del sulfito a sulfato tenga lugar en las condiciones óptimas conviene operar en la etapa de absorción de tal manera que el resultado de esta absorción sea una solución concentrada de sulfato amónico que contenga de un 10 a un 15% de sulfito amónico.
- 70.

En cuanto a la etapa de oxidación propiamente



276718

dicha, que constituye el objeto de la presente patente, se puede realizar mediante la introducción de aire, oxígeno o aire enriquecido en oxígeno en un reactor o aparato adecuado. La temperatura de la reacción no es crítica y puede estar comprendida prácticamente entre 40 y 140°C -preferentemente entre 70 y 90°C- en forma inversa a la presión utilizada, que tampoco tiene valor crítico y que puede variar prácticamente entre 0 y 10 at de sobrepresión. Tampoco es crítica la proporción necesaria de base orgánica, la que a efectos prácticos puede llegar hasta 8/10 del contenido total de líquido, resultando muy aceptables valores del orden de 1/10. Tales datos variarán en cada caso según la base utilizada, el grado de agitación, etc.

La oxidación de la disolución de sulfito amónico debe realizarse en cualesquiera aparatos que permitan un buen contacto líquido-gas, tales como por ejemplo, columnas de platos o de relleno, turboagitadores, etc.

Para aprovechar mejor los efectos de la base o disminuir la proporción relativa, es aconsejable favorecer adecuadamente la dispersión interfásica, por ejemplo agitando el contenido del reactor durante la oxidación, mediante cualquiera de los medios conocidos.

Una vez oxidada la disolución, se separa de la base orgánica por simple decantación, tras de lo cual se cristaliza, centrifuga y seca el sulfato amónico producido. La base orgánica se recircula desde el tanque de decantación al reactor de oxidación.

Para facilitar la comprensión de lo que antecede se incluyen a continuación los siguientes ejemplos prácticos de realización del procedimiento, el cual no se circunscribe, naturalmente, a las limitaciones de los mismos.

276 71 8



Ejemplo 1

105. Sobre 100 kg de disolución acuosa de sulfato amónico, saturada a 20°C, y que contiene 5,5 kg de sulfito amónico se agregan 40 kg de 2-metil-5-etilpiridina. El conjunto se calienta a 90°C y se hacen pasar a su través 7,6 m³ N de aire al mismo tiempo que se agita enérgicamente, con lo que la totalidad del sulfito se oxida a sulfato amónico.

110. Una vez completada la oxidación se decanta la fase de 2-metil-5-etilpiridina y la fase acuosa, estando constituida ésta última por una disolución concentrada de sulfato amónico con una insignificante cantidad de 2-metil-5-etilpiridina; se enfría a 20°C, obteniéndose así 6,26 kg

115. de sulfato amónico cristalizado al tiempo que se regenera la disolución saturada de sulfato amónico, que se puede utilizar para iniciar un nuevo ciclo de oxidación previa adición de la cantidad de sulfito amónico antes indicada e incorporación de la 2-metil-5-etilpiridina separada anteriormente.

120.

Ejemplo 2

125. A través de 100 kg de disolución acuosa de sulfato amónico, saturada a 20°C, se hacen pasar una corriente de gas que contiene 1,18 kg de amoníaco gaseoso y, simultáneamente o sucesivamente, otra corriente de 2,22 kg de SO₂ o gas que lo contiene. A la disolución resultante se le añaden 0,625 kg de agua, para disponer de una disolución de sulfito-sulfato amónico, y 60 kg de la fracción de bases pirídicas del alquitrán que hierve entre 140 y 170°C. El

130. conjunto se introduce en un reactor en cuyo interior hay una atmósfera de oxígeno; se calienta a 80°C y se agita

276718



enérgicamente. A medida que el oxígeno se va consumiendo en la reacción, va siendo renovado, resultando un consumo final de 0,39 m³ N.

135. Al cabo de una hora la oxidación es completa, procediéndose con el contenido del reactor como se indica en el ejemplo anterior, con lo que se obtienen 4,8 kg de sulfato amónico en forma de cristales y disponiéndose a su vez de la disolución saturada de sulfato amónico y de la
140. base orgánica, que pueden reutilizarse.

Ejemplo 3

145. A 100 kg de disolución acuosa de sulfito amónico al 41,7% se agregan 50 kg de 2-6-lutidina, calentándose el conjunto a 80°C y sometiéndole a una agitación intensa, en atmósfera de oxígeno y a una sobrepresión de 2 at. La disolución se oxida totalmente, con un consumo de 4,03 m³ N de oxígeno. Se decanta la fase de 2-6-lutidina y se obtiene una disolución acuosa con un contenido del 47,4 % de sulfato amónico, que se somete a cristalización, mientras que
150. la disolución saturada y la base orgánica se pueden reutilizar en la forma indicada en el ejemplo 1.

155. Descrita suficientemente la naturaleza del invento y la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por veinte años en España, las siguientes



160.

REIVINDICACIONES

276 718

1) Procedimiento para oxidar cuantitativamente las disoluciones de sulfito amónico a sulfato amónico, caracterizado porque las mismas se tratan con un gas que contenga oxígeno en presencia de una base orgánica dispersa heterogéneamente en la disolución.

2) Procedimiento para oxidar cuantitativamente las disoluciones de sulfito amónico a sulfato amónico según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura, sin ser crítica, puede variarse por conveniencias prácticas entre 40-140°C para acelerar la reacción, pudiendo elevarse consecuentemente la presión, que tampoco es crítica.

3) Procedimiento para oxidar cuantitativamente las disoluciones de sulfito amónico a sulfato amónico según la reivindicación 1, caracterizado porque las concentraciones de estas sales en las mismas son cualesquiera compatibles con la solubilidad del sistema sulfito amónico-sulfato amónico-agua.

4) Procedimiento para oxidar cuantitativamente las disoluciones de sulfito amónico a sulfato amónico según la reivindicación 1, caracterizado porque la base orgánica utilizada puede ser cualquiera del grupo constituido por la piridina, las picolinas, lutidinas, colidinas, la quinoleína, las bases pirídicas del alquitrán, las bases de tipo piridínico obtenidas en la industria petroquímica, las bases que contienen anillos piridínicos condensados y los derivados que todas ellas originan.

276718

5) "Procedimiento para oxidar cuantitativamente las disoluciones de ulfito amónico a sulfato amónico".

Tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

190

Esta Memoria consta de ocho hojas mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 23 de abril de 1962

LACRUZ
P.R.

