



318511

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía,
a favor de:

SOCIETA EDISON

sociedad anónima italiana, domiciliada
en Foro Bonaparte 31, Milán, Italia,
relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION Y SEPA-
RACION DE SULFATO AMONICO Y SULFATO SODICO"

=====

Inventor: Antonio Montagna y Alberto Scarfí

Prioridad: Solicitud de Patente en Italia
nº 21642/64 del 6 octubre 1964.

3185 1.1

16 OCT. 19



MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención y para la separación de sulfato amónico y sulfato sódico, en estado puro, a partir de soluciones acuosas en las que estén contenidos. - - - - -

5.

En distintos procesos industriales se obtienen soluciones acuosas que contienen sulfato amónico y sulfato sódico en varias proporciones, de las que podría ser deseable recuperar las dos sales, por separado, en estado puro. - - - -

10.

La separación y la obtención de las dos sales puras a partir de la solución en que están contenidas, por medio de los métodos de separación usuales para sales en solución, por ejemplo por medio de cristalización fraccionada, son complicadas debido a la coprecipitación de la sal doble Na_2SO_4 .

15.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, y por ello, a fin de evitar operaciones caras ligadas a la necesidad de importantes reciclados, a la necesidad de mantener estrictamente constantes ciertas condiciones de operación (como la temperatura y las masas en acción), a la complejidad del equipo, al enfriamiento y calentamiento repetidos, etc., se renuncia frecuentemente, en la práctica, a la separación de las dos sales y las aguas en

20.

318511

6 DC



que están contenidas se eliminan como desperdicio. - - - -

De este modo, por ejemplo en el proceso de preparación de caprolactama, que provee la reacción de ciclohexanona con sulfato de hidroxilamina preparado a partir de nitrito sódico, SO₂ y NH₃, se obtienen aguas madres que contienen sulfato sódico y sulfato amónico en solución (aproximadamente, 11% de sulfato sódico, 27% de sulfato amónico y 62% de agua) que según los métodos usuales, dan por medio de concentración, un producto salino que tiene un título medio de 15-15% en nitrógeno. - - - - -

El producto así obtenido tiene, sin embargo, un escaso interés práctico, debido a que no es un producto puro sino una mezcla de sales y es también poco utilizable como fertilizante, por tener un alto porcentaje de sulfato sódico. La presencia de aglomerados, de tamaños variables, prevalentemente constituidos por una sal doble que se forma fácilmente en el caso de que haya presentes, en el producto, pequeños porcentajes de agua, conduce a una discontinuidad del título y por ello a una deshomogeneidad en el producto. - - -

Es por ello el objeto de la presente invención realizar un procedimiento simple y económico para obtener la separación de sulfato sódico y sulfato amónico en un estado puro a partir de las soluciones acuosas en las que están contenidos. - - - - -

Se ha hallado ahora, sorprendentemente, según la presen

318511

6 OCT 1957



te invención, que cristalizando soluciones acuosas, que contienen sulfato sódico y sulfato amónico, por medio de evaporación a temperatura más alta de 50°C en cualquier concentración, se tiene la precipitación de un producto compuesto

5. de una mezcla de cristales de sulfato amónico y de sulfato sódico con características físicas claramente diferentes (granulometría y densidad), y que se separa por tamizado o por otros métodos de clasificación apropiados en dos fracciones cristalinas, constituídas principalmente, por sulfato

10. amónico y sulfato sódico respectivamente, que lavados por separado, siempre a una temperatura por encima de 60°C, dan las dos sales en un estado prácticamente puro. - - - - -

El procedimiento según la presente invención consta, por ello, esencialmente, de las fases siguientes: - - - - -

15. a) concentración por medio de evaporación de la solución que contiene las dos sales, a temperaturas más altas de 60°C, con precipitación de una mezcla de cristales de sulfato amónico que tienen una granulometría de 0.5-1 mm y un peso específico de 1.7-1.8, y de cristales de sulfato sódico
20. con una granulometría inferior a 0.3 mm y un peso específico de 2.7; - - - - -
- b) separación, con los métodos más apropiados (tamizado seco o húmedo), ventilación, concentración enfase líquida, separación en líquidos pesados, flotación, etc., de las
25. dos fracciones cristalinas, la una compuesta principal-

318511



mente de sulfato amónico y la otra de sulfato sódico, explotando las diferentes características granulométricas y/o de densidad de los cristales de las dos sales; - - -

- 5. c) lavado separado de las dos fracciones así obtenidas, con agua o con otras soluciones acuosas no saturadas de las dos sales o con una fracción de la salmuera de partida, a temperaturas más altas de 60°C; en esta fase, y en cada fracción, todo el compuesto presente en la fase b en la menor cantidad, y parte del otro, pasan prácticamente en solución por lo que dejan, la sal presente en mayor cantidad, en estado puro; - - - - -
- 10. d) obtención de las sales puras, por ejemplo por medio de centrifugación o filtración, lavado y secado eventuales, y reciclado de las aguas madres y de lavado a la fase de concentración. - - - - -
- 15.

20. Tanto en la concentración por medio de evaporación de la solución de partida, como en las otras operaciones que se realizan en estado húmedo en presencia de las dos sales, tales como tamizado, concentración por decantación, centrifugación o filtración y lavado, la temperatura se mantiene siempre por encima de 60°C, a fin de evitar la formación de la sal doble, sulfato sódico-sulfato amónico. - - - - -

La cristalización de las dos sales, por medio de evaporación de la solución en la que están contenidas, se realiza

318511



en un sistema concentrador-cristalizador de efecto simple o múltiple que opera a una temperatura más alta de 60°C y preferentemente a temperaturas entre 65 y 100°C para concentradores de simple efecto, y a temperaturas decreciente entre

5. 125 y 65°C en el caso de concentración de triple efecto. - -

Los cristales de las dos sales así obtenidas están generalmente suficientemente diferenciados en su granulometría de forma que permitan una separación eficaz de las dos fracciones, por ejemplo por medio de tamizado. - - - - -

10. Según una realización preferida del procedimiento de la invención, la granulometría de los cristales de sulfato sódico puede mejor controlarse y mantenerse esencialmente al valor deseado, diferenciando de este modo tanto como es posible la granulometría de los cristales de las dos sales,

15. por reciclado de parte del sulfato sódico obtenido, que se muele finamente, por ejemplo a malla 150-200, en el cristalizador, de forma que la cristalización del sulfato sódico tenga lugar en presencia de muchos núcleos de cristalización. - - - - -

20. Este reciclado puede variarse tanto en cantidad como en finura de molido y permite la obtención de cristales de sulfato sódico de tales dimensiones que garanticen una buena eficacia de las operaciones de separación siguientes. - - -

Del sistema concentrador-cristalizador sale una mezcla

318511

76 U



compuesta de cristales de sulfato sódico y de sulfato amónico, libre de sales dobles, y se envía a las operaciones siguientes de separación de las dos fracciones. A aquella temperatura los cristales están presentes en la salmuera de composición eutética, y la relación cristales/salmuera puede 5. variarse dentro de un amplio intervalo, por ejemplo entre 10 y 80%, según el tiempo de permanencia que se desee adoptar.-

La separación de las dos fracciones cristalinas puede realizarse de distintos modos: según una forma preferida se 10. realiza por medio de tamizado húmedo en tamices vibrantes de alta frecuencia, aislados térmicamente a fin de garantizar la isothermicidad necesaria, a una temperatura más alta de 60°, teniendo, el tamiz, una red cuyas mallas varían entre malla 20 y malla 50. - - - - -

15. El tamizado de encima del tamiz, o superior, que está compuesto esencialmente de sulfato amónico con algún porcentaje de sulfato sódico, y el tamizado de debajo del tamiz, o inferior, que está compuesto de sulfato sódico, impuro debido a los cristales finos de sulfato amónico, se tratan por

20. separado, después de una eventual concentración por decantación y/o centrifugación, con agua o con una fracción de la solución de partida, en tal cantidad que se haga pasar a solución toda la sal presente, en cada fracción, en la menor cantidad. El tamizado superior se lava preferentemente con

25. una fracción de la solución de partida sobre el mismo tamiz, por ejemplo en la última parte de la red, por pulverización

318511



de parte de la salmuera inicial, siempre a una temperatura más alta de 60°C. - - - - -

5. Las fracciones cristalinas así obtenidas se hacen pasar a la centrifugación y luego al secado, eventualmente precedido por otro lavado con agua. - - - - -

10. En el procedimiento según la presente invención pueden utilizarse otros métodos apropiados de separación de las dos fracciones cristalinas, que salen del cristalizador, explotando las distintas características físicas (granulometría y/o peso específico), por ejemplo tamizado en seco o ventilación del producto cristalino después del secado, uniformizado, flotación en líquidos pesados, etc. - - - - -

15. Los ejemplos siguientes se dan para ilustrar adicionalmente las características y ventajas de la presente invención. - - - - -

EJEMPLO 1

Con referencia a la figura 1 adjunta, 100 kg de salmuera, que tiene la composición porcentual, en peso, siguiente:

	27 %	(NH ₄) ₂ SO ₄
20.	11 %	Na ₂ SO ₄
	62 %	H ₂ O,

se subdividen en 3 fracciones:

- a) 30 kg
- b) 50 kg
- c) 20 kg

318511



de las cuales la c se alimenta directamente en un concentra-
dor-cristalizador A que trabaja a 80°C. Este aparato, pro-
visto de intercambiador de calor y de bomba de circulación
externos, recibe también las fracciones a y b después de que
5. éstas han efectuado determinadas operaciones de lavado, en una
fase más avanzada del ciclo, como se describe más adelante,
(fracciones h y l + o, respectivamente). - - - - -

La evaporación del agua, que tiene lugar por medio de
hervido en el cristalizador, conduce a la formación de cris-
tales de sulfato amónico de tamaño medio, aproximadamente de
10. malla 20, y de cristales de sulfato sódico de tamaño, aproxi-
madamente, de malla 100. Los cristales están presentes en
la salmuera de composición eutéctica a 80°C y la relación
cristales/salmuera es igual a 32.2%. - - - - -

15. Por consiguiente, del cristalizador sale, (d),: - - - - -

36.6 kg	(NH ₄) ₂ SO ₄
15 "	Na ₂ SO ₄
160 "	salmuera,

que se envían al tamizado (B). - - - - -

20. El sistema de tamizado a alta frecuencia está térmica-
mente aislado para garantizar la isothermicidad de la opera-
ción (80°C) y está provisto de una red de malla 28. - - - - -

El tamizado da origen a dos fracciones, que se llamarán
tamizado superior (e) y tamizado inferior (f). - - - - -

318511



El tamizado superior está compuesto de: - - - - -

30.6 kg	(NH ₄) ₂ SO ₄
1.4 "	Na ₂ SO ₄
3.3 "	salmuera,

5. y se lava en C por mezcla con la fracción a de la salmuera de partida, a 80°C. De este modo, todo el sulfato sódico y parte del sulfato amónico pasan a solución. Por ello, se tendrá, acabado el lavado, (g),: - - - - -

27 kg	(NH ₄) ₂ SO ₄
10. 38.3 "	salmuera

La salmuera (h) se extrae por medio de centrifugación en D y se recicla hacia la cristalización. El sulfato amónico húmedo cristalino (i) pasa al secado (E). - - - - -

El tamizado inferior, que está compuesto de: - - - - -

15. 13.6 kg	Na ₂ SO ₄
6 "	(NH ₄) ₂ SO ₄
156.7 "	salmuera,

se concentra por decantación, isotérmicamente a 80°C, en F, rebosando (l) 136 kg de salmuera que se recicla hacia la cristalización. - - - - -

20.

La parte concentrada m, está compuesta de: - - - - -

13.6 kg	Na ₂ SO ₄
6 "	(NH ₄) ₂ SO ₄
20.7 "	salmuera

318511



se lava en G con la fracción b de salmuera de partida (50 kg), a 80°C. -----

Con esta operación, se disuelven todo el sulfato amónico y parte del sulfato sódico. Acabado el lavado, se tiene, (n),: -----

11	kg	Na ₂ SO ₄
79.3	"	salmuera

La salmuera (o), separada por centrifugación en H, se recicla hacia la cristalización y el sulfato sódico (p) se seca en I. -----

EJEMPLO 2

Con referencia a la figura 2 adjunta, 100 kg de salmuera, que tiene la composición porcentual, en peso, siguiente:

15.	15 %	(NH ₄) ₂ SO ₄
	15 %	Na ₂ SO ₄
	70 %	H ₂ O,

se subdividen en 3 fracciones: -----

a) 40 kg b) 40 kg c) 20 kg

La fracción c entra directamente en el primer estadio de una instalación de evaporación/cristalización de triple efecto (A) mientras que la fracción a y la b entran respectivamente en el primero y en el segundo estadio después de ha

318511

6



ber efectuado determinadas operaciones de lavado, que se describirán posteriormente. - - - - -

Del tercer estadio de la instalación de cristalización, que trabaja a una temperatura de 70°C, sale una mezcla eutéctica (d), de cristales/salmuera, constituida así:

5.

28.4 kg	(NH ₄) ₂ SO ₄
22 "	Na ₂ SO ₄
170 "	salmuera

10. La granulometría de los cristales de Na₂SO₄ se controla por reciclado parcial de sulfato sódico hacia el sistema evaporador-cristalizador, sulfato que se ha molido finamente por medio de un molino de bolas que trabaja en húmedo. El reciclado consiste en 3.6 kg de Na₂SO₄ molido a malla 200.

15. La mezcla cristales/solución que deja el tercer estadio alimenta un tamiz vibrante a alta frecuencia (E), controlado, por termostato, a 70°C, y provisto de una red de malla 42. - - - - -

20. Sobre la red se pulveriza la salmuera de lavado a (40 kg). El tamizado superior (e), que se descarga del aparato, está compuesto de: - - - - -

15 kg	(NH ₄) ₂ SO ₄
1.5 "	salmuera.

La salmuera (f), separada por centrifugación en C, se recicla a la cristalización (primer estadio) y el sulfato a-

318511

6



mónico (g) pasa al secado (D). - - - - -

El tamizado inferior (h) está compuesto así: - - - - -

- 21.2 kg Na_2SO_4
- 4.2 " $(NH_4)_2SO_4$
- 5. 218.5 " salmuera.

Se rebosan 170 kg de salmuera (i) por decantación en E que se reciclan hacia la cristalización. La parte concentra da (l) está compuesta de: - - - - -

- 21.2 kg Na_2SO_4
- 4.2 " $(NH_4)_2SO_4$
- 10. 48.5 " salmuera.

Se realiza un lavado en F, a 70°C, con la fracción b (40 kg), más otros 7.8 kg de salmuera (m) que sale del lavado final del sulfato sódico; de este modo se disuelve completamente el sulfato amónico, con una parte del sulfato sódico. - - - - -

Después del lavado se tiene, (n),: - - - - -

- 20.4 kg Na_2SO_4
- 101.3 " salmuera

20. Con una segunda concentración por decantación en G, se reciclan 60 kg de salmuera (o) hacia la cristalización. La parte concentrada, esto es,

- 20.4 kg Na_2SO_4
- 41.3 " salmuera

318511



se trata en parte, (p, compuesta de 3.6 kg Na_2SO_4 +7.3 kg de salmuera), en un pequeño molino de bolas (H) y se recicla hacia la cristalización. - - - - -

La parte restante (q): - - - - -

- 5. 16.8 kg Na_2SO_4
- 34 " salmuera,

se centrifuga en I. De la centrífuga se descargan 33 kg de salmuera (r) que se reciclan hacia la cristalización y una fracción (s), compuesta de: - - - - -

- 16.8 kg Na_2SO_4
- 10. 1 " salmuera,

que se someten a un segundo lavado en I con 6 kg de H_2O , (t). - - - - -

Este segundo lavado se realiza en presencia de una solución saturada de sulfato sódico, a 70°C. - - - - -

- 15. Después del lavado queda, (u),: - - - - -

15 kg Na_2SO_4

que separado por centrifugación en (M), de la salmuera (v) que se recicla, pasa al secado en N. - - - - -

EJEMPLO 3

- 20. 100 kg de salmuera, que tiene la composición porcentual,



318511

en peso, siguiente: - - - - -

28.4 %	(NH ₄) ₂ SO ₄
11.8 %	Na ₂ SO ₄
60 %	H ₂ O,

5. se subdividen en tres fracciones: - - - - -

- a) 34.4 kg
- b) 55.6 kg
- c) 10 kg,

de las cuales la c entra directamente en el primer estadio de una instalación de evaporación-cristalización de triple efecto. Las fracciones a y b entran, respectivamente, en el primero y en el segundo estadios después de haber efectuado de terminadas operaciones de lavado, como se describe a continuación. - - - - -

15. De la tercera fase de la instalación de cristalización, en la cual, con el grado de vacío conveniente, hierve a 65°C una salmuera de composición eutéctica que comprende cristales de sulfato amónico y sulfato sódico, salen: - - - - -

45.4 kg	(NH ₄) ₂ SO ₄
19.81 "	Na ₂ SO ₄
195.5 "	salmuera.

20. El sulfato amónico cristalino, dispersado en la salmuera, tiene una granulometría predominante de aproximadamente malla 35, mientras que los cristales de sulfato sódico tienen una granulometría media de 100 mallas. - - - - -

318511



Se envían todos al tamizado. - - - - -

El tamiz vibrante a alta frecuencia, está aislado térmicamente, para garantizar la isothermicidad de la operación (65°C), y está provisto de una red de malla 42. - - - - -

5. El tamizado produce dos fracciones, tamizado superior y tamizado inferior. - - - - -

El tamizado superior, que está compuesto de: - - - - -

- 36.3 kg (NH₄)₂SO₄
- 1.91 " Na₂SO₄
- 10. 9.50 " salmuera,

se lava con la fracción a (34.4 kg) de salmuera fresca, a una temperatura de 85°C. El sulfato sódico pasa todo en solución, así como parte del sulfato amónico. Se tiene, por ello, acabado el lavado: - - - - -

- 15. 27.31 kg (NH₄)₂SO₄
- 54.8 " salmuera,

La salmuera, separada por centrifugación, se recicla a la cristalización, mientras que el sulfato amónico se seca y está a punto para la utilización. - - - - -

20. El tamizado inferior, que está compuesto de: - - - - -

- 17.9 kg Na₂SO₄
- 9.1 " (NH₄)₂SO₄
- 186 " salmuera,

318511

6



se concentra isotérmicamente por decantación, a 65°C, rebo-
sando 156 kg de salmuera que se recicla hacia la cristaliza-
ción. - - - - -

La parte concentrada, que está compuesta de: - - - - -

- 5. 17.9 kg Na₂SO₄
- 9.1 " (NH₄)₂SO₄
- 30 " salmuera,

se lava con la fracción b de salmuera fresca (55.6 kg) a
88°C, más otros 7.60 kg de salmuera que sale de un lavado su-
10. cesivo del Na₂SO₄. El tamizado inferior, concentrado y lava-
do, se centrifuga. La salmuera (106.47 kg) se recicla hacia
la cristalización, mientras que la sal centrifugada: - - - - -

- 13.03 kg Na₂SO₄
- 0.70 " salmuera,

15. se lava ulteriormente con 5.87 kg de H₂O. - - - - -

Sigue una segunda centrifugación, que proporciona 7.60
kg de salmuera, que se recicla hacia el primer lavado del ta-
mizado inferior, y - - - - -

- 11.4 kg Na₂SO₄
- 20. 0.6 " salmuera,

que se seca. - - - - -

318511-6



N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

5. 1.- Procedimiento para la obtención y separación de sulfato amónico y sulfato sódico, en estado puro, a partir de una solución acuosa en la que estén contenidos, caracterizado porque consiste en cristalizar, por medio de concentración por evaporación a una temperatura más alta de 60°C, la solución acuosa que contiene las dos sales, en separar, con medios aptos conocidos, la mezcla de cristales precipitados de las dos sales, cristales que tienen diferentes características de granulometría y densidad, en dos fracciones cristalinas, una de las cuales está compuesta principalmente de sulfato sódico y la otra de sulfato amónico, en lavar por separado, con agua o con soluciones no saturadas de las dos sales, dichas fracciones cristalinas a una temperatura superior a 60°C (a fin de eliminar el compuesto presente en la cantidad menor) y en centrifugar o filtrar y secar las sales obtenidas, por reciclado de las aguas madres y las aguas de lavado hacia la fase de concentración. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha cristalización se realiza en un sistema concentrador-cristalizador de simple o múltiple efecto, que

318511



trabaja a temperaturas entre 65°C y 100°C, en el caso de con-
centradores de simple efecto, y a temperaturas decrecientes
entre 125°C y 65°C, en el caso de concentradores de triple
efecto. - - - - -

5. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, ca-
racterizado porque la granulometría de los cristales de sul-
fato sódico, en la mezcla cristalina precipitada, se contro-
la y mantiene esencialmente al valor deseado por medio de re-
ciclado, hacia el cristalizador, de parte del sulfato sódico
10. ya obtenido, finamente molido (malla 150-200). - - - - -

 4.- Procedimiento según las reivindicaciones preceden-
tes, caracterizado porque el precipitado consiste en una mez-
cla de cristales de sulfato amónico, que tienen una granulo-
metría de 0.5 mm-1 mm y una densidad de 1.7-1.3, y de crista-
15. les de sulfato sódico, que tienen una granulometría inferior
a 0.3 mm y una densidad de 2.7. - - - - -

 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracteri-
zado porque las dos fracciones cristalinas se separan por ta-
mizado seco o húmedo, ventilación, concentración en fase lí-
20. quida, separación con líquidos pesados, flotación y simila-
res, manteniendo siempre, en las operaciones húmedas, una tem-
peratura más alta de 60°C. - - - - -

 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 5, ca-
racterizado porque las dos fracciones cristalinas se lavan

- 20 - 318511 6 OCT.



por separado a una temperatura más alta de 60°C con una fracción de la solución de partida. - - - - -

5. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 6, caracterizado porque en la separación de las dos fracciones cristalinas, por medio de tamizado húmedo, el sulfato amónico se lava sobre el mismo tamiz, preferentemente con una fracción de la solución de partida, siempre a temperaturas más altas de 60°C. - - - - -

10. 8.- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION Y SEPARACION DE SULFATO AMONICO Y SULFATO SODICO". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veinte hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de dos láminas de dibujos que la ilustran.

BARCELONA, - 6 OCT. 1965

F. A. M. CURELL SUÑOL

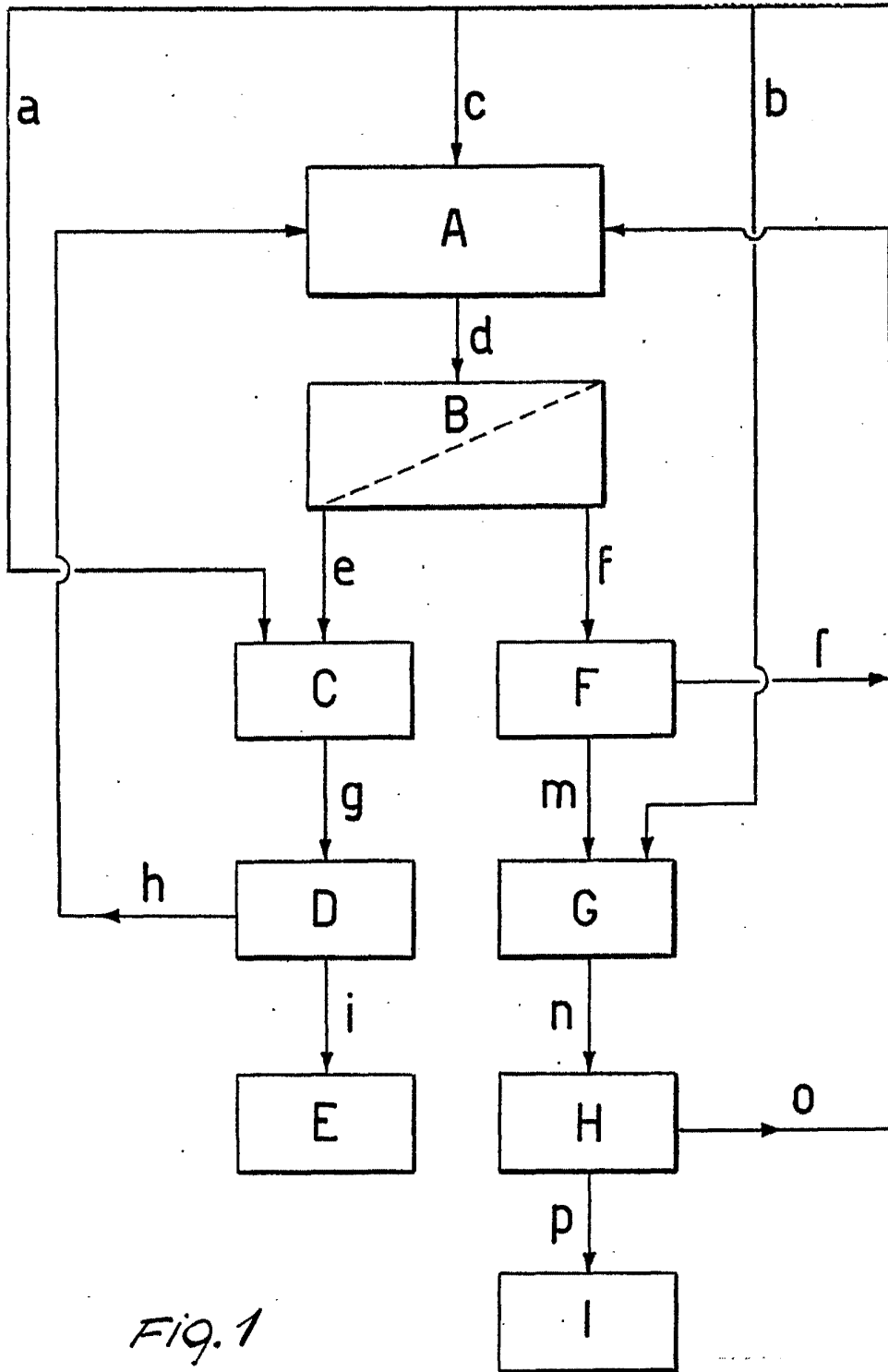
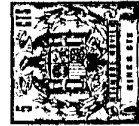


FIG. 1

BARCELONA, - 6 OCT. 1965

M. CUBELL SUÑOL

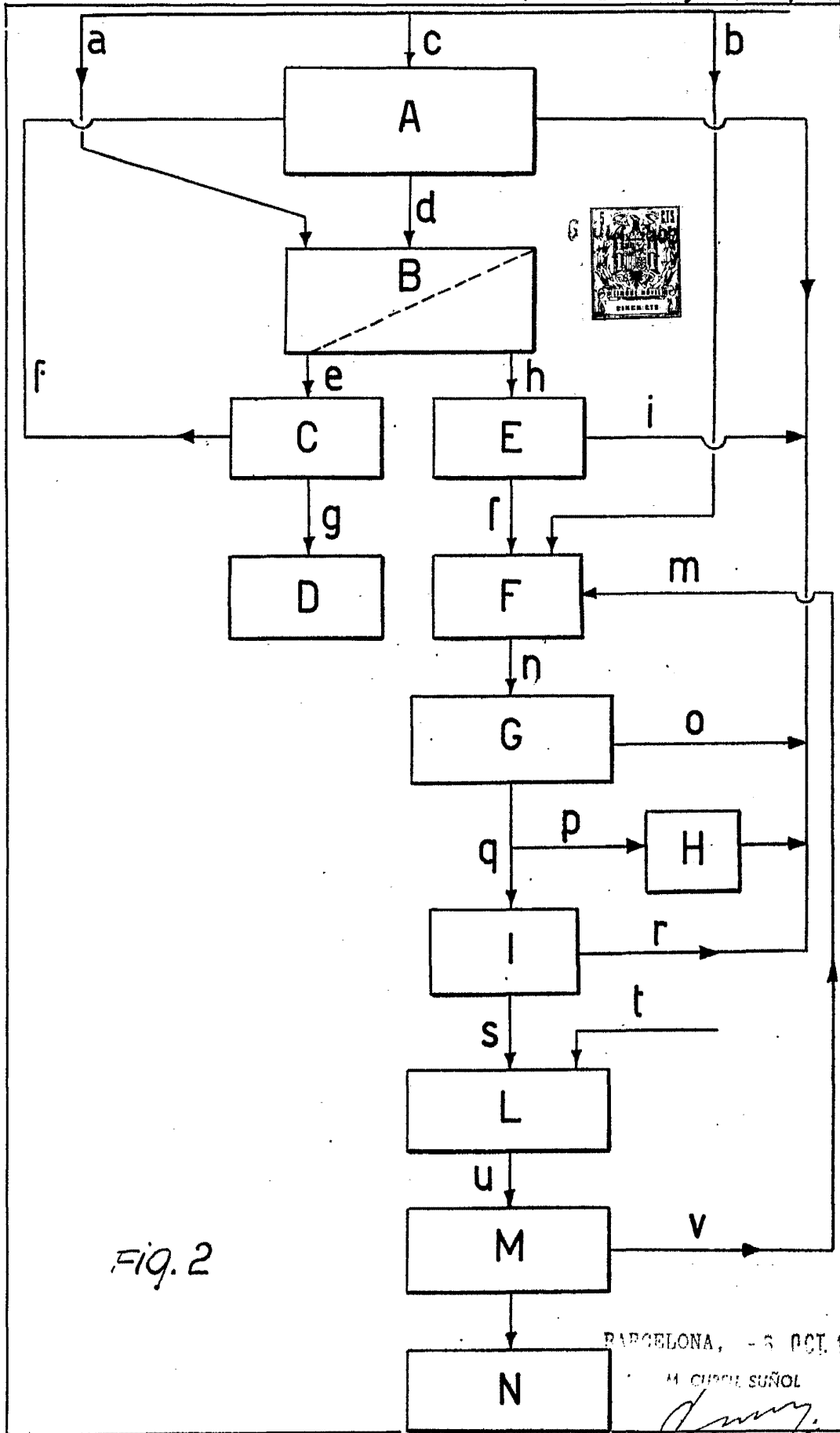


FIG. 2

BARCELONA, - 6 OCT. 1965

M. CIRIBI SUÑOL