



25 JUN 1967

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, DES
CARBURANTS ET LUBRIFIANTS.

RESIDENCIA: 1 & 4 Avenue de Bois-Préau, 92 RUEIL
MALMAISON (Hauts de Seine), FRANCIA.-

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE
AMONIACO Y AZUFRE".

Prioridad: Patente francesa n.º PV.111.952 del 26-6-67

IG.

-1-

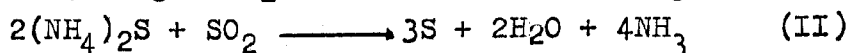
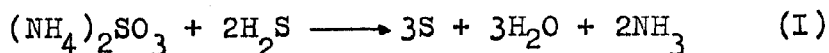
25 JUN 1954



1 La depuración de ciertos efluentes gaseosos que contie
nen SH_2 o SO_2 en estado diluido puede ser realizada por in-
yección de amoniaco, seguida generalmente de un lavado con
5 agua, o por lavado de estos efluentes gaseosos con una solu-
ción acuosa de amoniaco.

Para que esta operación sea económicamente viable, es necesario regenerar el amoniaco a partir de las soluciones de sulfuros o de sulfitos de amonio así obtenidas y recuperar el compuesto sulfuroso bajo una forma valorizable.

10 El procedimiento que constituye el objeto de este in-
vento permite regenerar el amoniaco y transformar el consti-
tuyente ácido de la sal en azufre elemental. La técnica uti-
lizada consiste en poner en contacto sulfito o sulfuro amó-
nico con una cantidad prácticamente estequiométrica de sul-
furo de hidrógeno (SH_2) o de anhídrido sulfuroso (SO_2) res-
pectivamente, para que puedan producirse las reacciones:



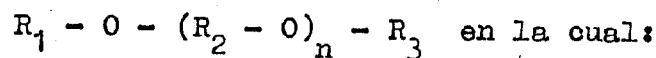
15 Por lo tanto, la estequiometría corresponde a 2 moles
de sulfuro de hidrógeno por 1 mol de sulfito amónico en el
caso de la reacción (I) y a 1 mol de anhídrido sulfuroso por
2 moles de sulfuro amónico, en el caso de la reacción (II).
La estequiometría es la misma con los sulfuros o sulfitos
ácidos.

25 Preferiblemente se efectua la conversión del sulfuro
o del sulfito amónico en azufre y amoniaco en presencia de
una fase líquida que contiene por lo menos el 10 % en peso,
y todavía mejor de 20 a 100 %, de un compuesto pertenecien-
te a una de las dos categorías siguientes:

30 1º) Los alcoholes relativamente pesados que contienen



1 ventajosamente de 4 a 30 átomos de carbono, y preferible -
mente de 8 a 20; los polioles (hidrocarburos saturados po-
5 lihidroxilados) de 2 a 30 átomos de carbono, preferiblemen-
te de 8 a 20, que presentan por ejemplo de 2 a 5 grupos OH
por molécula; los ésteres carboxílicos y/o ésteres de estos
alcoholes y polioles. Se preferirán los compuestos del ti-
po monoalquilenglicol o polialquilenglicol que responden a
la fórmula general:



10 - R_1 y R_3 , iguales o diferentes, están seleccionados
entre el grupo formado por hidrógeno, radicales monovalen-
tes de hidrocarburos de 1 a 20 átomos de carbono y preferi-
blemente de 1 a 5, radicales monovalentes de fórmula
 $R'CO$, donde R' es un radical monovalente de hidrocarburo,
15 tal como un radical alquilo de 1 a 20 átomos de carbono y
preferiblemente de 1 a 5;

- los radicales R_2 , idénticos entre sí o diferentes,
están seleccionados entre los radicales bivalentes de hidro-
carburos que contienen de 2 a 10 átomos de carbono y prefe-
20 riblemente de 2 a 5, siendo estos radicales de preferencia
radicales alquileno lineales o ramificados;

- n es un número entero comprendido entre 1 y 50 y
preferiblemente entre 5 y 20.

25 2ª) Los ésteres fosfóricos que responden a la fórmu-
la general $PO(OR)_3$, en la que los restos R , iguales o dife-
rentes, están seleccionados entre los radicales monovalen-
tes de hidrocarburos que contienen de 1 a 20 átomos de car-
bono, y preferiblemente de 3 a 10, tales como radicales al-
quilo, cicloalquilo y arilo, respondiendo los radicales a
30 la fórmula $-(R_4-O)_m-R_5$ en la que R_4 es un resto hidrocarbo-



1 nado que contiene 2 o 3 átomos de carbono, R_5 es un átomo de hidrógeno o un resto hidrocarbonado de 1 a 5 átomos de carbono y m es un número entero igual a 1, 2 o 3.

5 En esta segunda categoría de disolventes, se prefieren los ésteres cuya solubilidad en agua es inferior al 1 % en peso a 20°C y cuyo poder disolvente del agua es inferior al 7 % en peso a 20°C.

El número de átomos de carbono indicado más arriba debe ser considerado como no limitativo.

10 Como ejemplos no limitativos de los compuestos pertenecientes a estas dos categorías citaremos:

1) hexanol, hexanodiol-1,4, acetato de heptanol, éter dibutílico, glicol, tetraetilenglicol, octaetilenglicol, polietilenglicol con un peso molecular del orden de 200-400, tripropilenglicol, éter dietílico de dietilenglicol, éter monobutílico de dipropilenglicol, acetato de 2-(2-butoxi)etilo.

2) éster tributílico del ácido ortofosfórico, éster tri-isobutílico del ácido ortofosfórico, ésteres tricresílicos del ácido ortofosfórico, ortofosfato de di-n-butilo y ciclohexilo, triéster fosfórico del éter monobutílico del etilenglicol o tri(butoxi-2-etil)fosfato.

25 La fase líquida en presencia de la cual se realiza, de preferencia, la reacción podrá contener agua y eventualmente otros disolventes en cantidades reducidas. La conversión de sulfuro o sulfito en azufre de acuerdo con el invento se realizará a una temperatura que, en el caso de trabajar a la presión atmosférica, será por lo menos igual a 90°C y estará comprendida, por ejemplo, entre 100 y 140°C según la naturaleza de la fase líquida utilizada como medio de

30



1 reacción. En general no se pasará de 180°C.

Igualmente, aunque se prefiere menos, se podrá operar a una presión inferior o superior a la atmosférica.

5 De forma general, se realizará la reacción a una temperatura que no será inferior en más de 10°C a la temperatura de ebullición del agua a la presión considerada. Preferiblemente la temperatura de reacción será por lo menos igual a esta temperatura de ebullición a la misma presión.

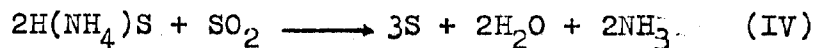
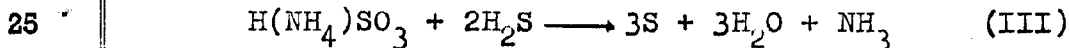
10 El sulfito o el sulfuro amónico puede ser introducido en el reactor en estado sólido o en estado líquido, por ejemplo disuelto en agua o en una solución acuosa de amoníaco.

El gas complementario SH₂ o SO₂ puede ser introducido en forma pura o diluido con un gas inerte como el nitrógeno.

15 En la presente solicitud de patente, se entiende por "sulfito" tanto el sulfito propiamente dicho como el bisulfito y las mezclas de ambos.

20 La misma observación es válida en lo que se refiere al sulfuro; por lo tanto, se podrán tratar según el procedimiento del invento las soluciones de sulfuro y de bisulfuro o las soluciones que contengan una mezcla de los dos, que es lo que suele ocurrir generalmente.

En el caso del bisulfito o del bisulfuro de amonio, las reacciones son las siguientes:



Por lo tanto se ve que las estequiometrías no cambian con respecto a las de las reacciones I y II respectivamente.

30 A título de variante del procedimiento del invento, la sal que se desea convertir en azufre y amoníaco (sulfito



1 o sulfuro amónicos) se pone en contacto con otra sal (respec
tivamente sulfuro o sulfito amónicos), pudiendo estar una o
las dos sales introducidas en la fase líquida antes defini-
da inicialmente en forma sólida o en forma de solución en un
5 disolvente, por ejemplo en agua.

En todos los casos, esta técnica permite recuperar el
azufre en forma cristalizada o fundida (según la temperatura)
mientras que el amoniaco y el agua son expulsados en estado
de vapor.

10 La puesta en práctica de esta técnica puede realizarse
se en cualquier aparato que permita poner en contacto un
gas y un líquido, tal como la columna de platos, de relleno
o de limaduras, estando la fase líquida fija o en circula-
ción.

15 Un ejemplo de aparato es el esquematizado en la Figu-
ra 1. En sulfuro o sulfito, por ejemplo en solución acuosa
formando una salmuera, es inyectado por el conducto 1 en la
parte inferior de la columna de relleno llena de disolvente
(por ejemplo un éster fosfórico). Por el conducto 2 se in-
20 troduce en la parte baja de esta columna una cantidad prác-
ticamente estequiométrica de SO_2 o de SH_2 , según se trate de
una solución de sulfuros o de sulfitos de amonio. A título
de variante se pueden inyectar por este conducto 2 un sulfi-
to o un sulfuro de amonio en forma de salmuera, por ejemplo.

25 El azufre formado se deposita y es evacuado por la
parte inferior de la columna a través del conducto 3. El amo-
niaco y el agua formados en la reacción o introducidos ini-
cialmente salen en estado de vapor por el conducto 4 en la
parte superior de la columna.

30 Si uno de los reactivos, por ejemplo SO_2 , se encuen-



1 tra en exceso, será evacuado por la cabeza de la columna al
mismo tiempo que el amoniaco y el vapor de agua. Podrá ser
reciclado ventajosamente, por ejemplo en forma de sulfito
amónico, después de enfriar el efluente gaseoso de la colum
5 na.

Los siguientes ejemplos no limitativos ilustran el
invento.

EJEMPLO 1

10 En la parte baja de una columna de relleno que con-
tiene 500 cm³ de tri(butoxi-2-etil)fosfato mantenido a 160°C
se inyecta con un caudal de 100 cm³/hora una solución acuo-
sa de sulfito neutro de amonio (NH₄)₂SO₃, a la concentración
de 2 moles/litro. Se introduce SH₂ en la parte inferior de
la columna con un caudal de 9 litros/hora, arrastrándolo me
15 diante nitrógeno (90 litros/hora).

El grado de conversión del sulfito es del 90 %. Por
otra parte, este grado de conversión puede ser aumentado fá
cilmente variando las condiciones de operación, por ejemplo
la altura de la columna de relleno, su grado de eficacia,
20 el caudal de la solución de alimentación, etc.

El azufre se recoge en forma cristalina en la parte
inferior del aparato. No se forman subproductos tales como
sulfato o tiosulfato.

EJEMPLO 2

25 Se repite el ensayo del Ejemplo 1, operando a 120°C
e inyectando, con un caudal de 150 cm³/hora, una solución
acuosa de bisulfuro amónico a una concentración de 2 moles/
litro. Por la parte inferior de la columna se introduce
SO₂ con un caudal de 3,4 litros/hora, diluido en nitrógeno
30 (30 litros/hora). Se recupera el azufre en estado líquido en



1 la base de la columna. Como el grado de conversión es del 100 % y como tampoco se forma ningún subproducto, el rendimiento en azufre es cuantitativo.

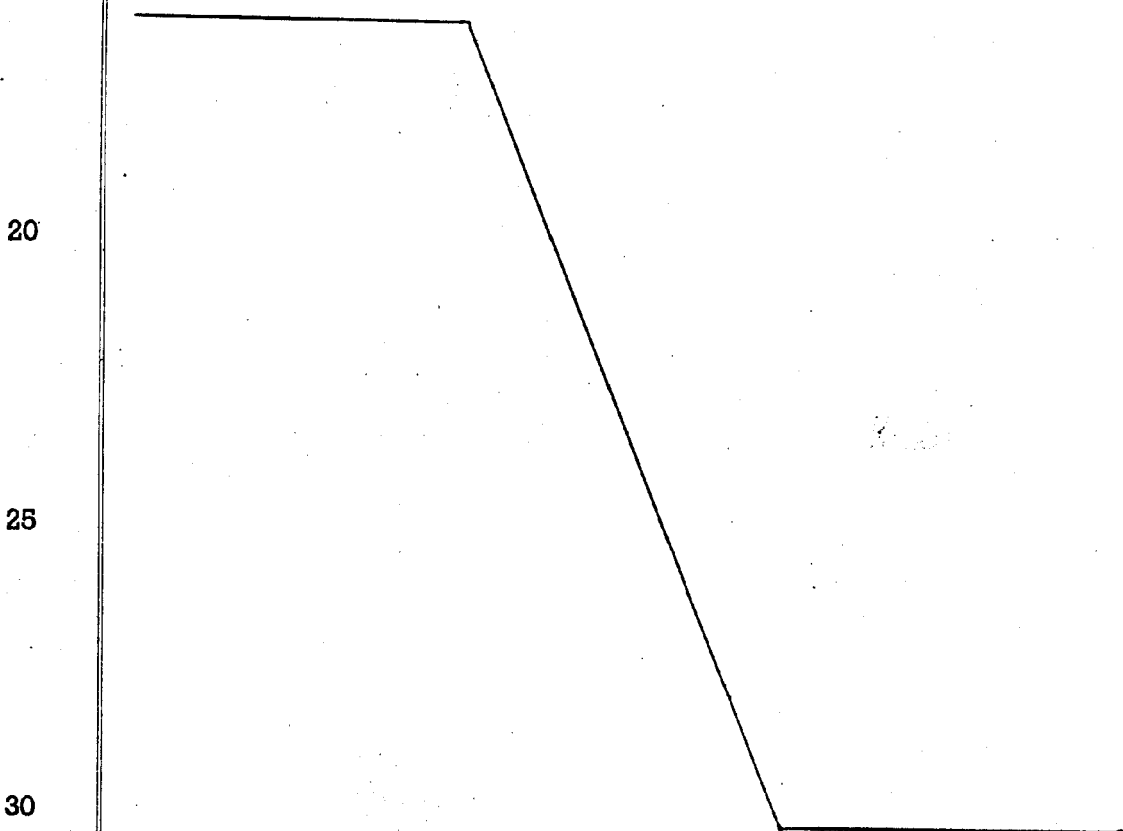
EJEMPLO 3

5 Se repite el Ejemplo 2 sustituyendo el tri(butoxi-2-etil)fosfato por 500 cm³ de polietilenglicol con un peso molecular del orden de 400. Permaneciendo idénticas las restantes condiciones, se obtienen prácticamente los mismos resultados que en el Ejemplo 2.

EJEMPLO 4

10 Se repite el Ejemplo 2 sustituyendo el disolvente por 500 cm³ de fosfato de tri-isobutilo. Se obtienen prácticamente los mismos resultados que en el Ejemplo 2.

15 En resumen, la Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:



25



REIVINDICACIONES

1

1. Un procedimiento de producción de amoniaco y azu
fre a partir de un sulfuro de amonio o de un sulfito de amo
nio, que consiste en poner en contacto el sulfuro de amonio
5 con un gas que contiene anhídrido sulfuroso o el sulfito de
amonio con un gas que contiene sulfuro de hidrógeno, recoger
el azufre y, en estado gaseoso, recoger el agua y el amonia-
co.

10

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el
que se opera en presencia de una fase líquida.

15

3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en el
que la fase líquida contiene por lo menos el 10 % en peso de
un éster fosfórico que responde a la fórmula $PO(OR)_3$, en la
que los radicales R, iguales o diferentes, están selecciona-
dos entre los radicales monovalentes de hidrocarburos que con-
tienen de 1 a 20 átomos de carbono, tales como radicales al-
quilo, cicloalquilo y arilo, respondiendo los radicales a la
fórmula $-(R_4-O)_m-R_5$ en la que R_4 es un resto hidrocarbonado
de 2 o 3 átomos de carbono, R_5 es un átomo de hidrógeno o un
20 resto hidrocarbonado de 1 a 5 átomos de carbono y m es un nú-
mero entero igual a 1, 2 o 3.

20

4. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en el
que la fase líquida contiene por lo menos un 10 % en peso de
un compuesto seleccionado entre los alcoholes pesados, polio-
25 les, monoalquilenglicoles, polialquilenglicoles y los éste-
res y éteres de dichos alcoholes, polioles y mono- y polial-
quilenglicoles.

25

5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, en el
que la fase líquida contiene por lo menos un compuesto de fór-
30 mula:

30



1

$R_1 - O - (R_2 - O)_n - R_3$ en la cual:

5

- R_1 y R_3 , idénticos o diferentes, están seleccionados entre el grupo formado por hidrógeno, radicales monovalentes de hidrocarburos de 1 a 20 átomos de carbono, radicales monovalentes de fórmula $R'CO$ donde R' es un radical monovalente de hidrocarburo, tal como un radical alquilo de 1 a 20 átomos de carbono;

10

- los radicales R_2 , iguales entre sí o diferentes, están seleccionados entre los radicales bivalentes de hidrocarburos de 2 a 10 átomos de carbono;

- n es un número entero comprendido entre 1 y 50.

15

6. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones precedentes, en el que el sulfuro o el sulfito de amonio es utilizado en forma de solución acuosa.

7. Un procedimiento según la Reivindicación 6, en el que el sulfuro o el sulfito de amonio es obtenido por lavado de un gas que contiene sulfuro de hidrógeno o anhídrido sulfuroso, respectivamente, con una solución acuosa de amoníaco.

20

8. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones precedentes, en el que se opera a una temperatura por lo menos igual a la temperatura de ebullición del agua, a la presión utilizada, reducida en $10^{\circ}C$.

25

9. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones precedentes, en el que el contacto se realiza a la presión atmosférica y a una temperatura por lo menos igual a $90^{\circ}C$.

30

10. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
"UN PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE AMONIACO Y AZUFRE".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre

25



1 sente Memoria descriptiva que consta de once páginas meca-
nografiadas y dibujos adjuntos.

5 Madrid, 25 de Junio 1.968

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

30



ESCALA VARIABLE
MADRID, 25 DE JUNIO DE 1968
BERNARDO UNGRÍA
P. P.

