

400323



400323

Int. Cl.:	C 07 C

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	C 07 _____
SUBCLASE	B _____

PATENTE DE INVENCION

que por veinte años, para España, se solicita a favor de la Firma -
CHEMIEBAU DR.A.ZIEREN GmbH & Co.KG, entidad alemana, residente en -
KÖLN-MÜNGERSDORF (REPUBLICA FEDERAL DE ALEMANIA), Aachener Str.958,
por: " PROCEDIMIENTO PARA LA DISOCIACION DE SULFATO AMONICO."

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención se refiere a un procedimiento para la diso--
ciación de sulfato amónico en amoniac y dióxido de azufre.-

Una serie de procedimientos químicos, por ejemplo la pro--
ducción de ε-caprolactama a través de ciclohexanonocima, está combi
5 nada con la producción forzosa de sulfato amónico para el que no --
existe posibilidad de aprovechamiento práctico. Como abono el sulfa-
to amónico tiene sólo importancia limitada, ya que el producto resi-
dual procedente de la fabricación de ε-caprolactama para fines de
abono primeramente debería ser purificado.-

10 Por la patente alemana 1.229.995 es conocido separar del
sulfato amónico el amoniac a 350 hasta 400°C y disociar el sulfato
hidrogenado de amonio por reducción con azufre, ácido sulfhídrico o
hidrógeno a aprox. 400 hasta 550°C en dióxido de azufre o sulfato amó
nico. En dicho procedimiento se recupera por cierto casi todo el amo
15 niaco; más para la reducción es sin embargo necesario, bien el costoso
hidrógeno o bien con empleo de azufre o ácido sulfhídrico como re--
ductor debe producirse más ácido sulfúrico que en el proceso proce-
dente que produce sulfato amónico. La producción forzosa de sulfato



20 amónico sería sustituida entonces solo por una producción en exceso de ácido sulfúrico, lo que a menudo no es deseable.-

25+ Por las patentes alemanas 1.199.243 y 1.206.404 es conocida la disociación de ácido sulfúrico residual que contiene sulfato amónico a temperaturas de más de 900°C, siendo consumido por combustión el ion de amonio disuelto en el ácido transformándose esencialmente en nitrógeno y agua, de modo que se produce a un gas que contiene un SO₂ libre de óxido azoico. Dicho procedimiento se adapta para la combustión de ácidos sulfúricos residuales que se presentan en la fabricación de acrilatos.-

30 En la solicitud de patente alemana P 2 107 910.7 se ha propuesto ya quemar sulfato amónico sólido en que se presenta en partículas finas a temperaturas entre 800 y 1.250°C junto con un combustible que contiene carbono transformándolos así esencialmente en dióxido de azufre, vapor de agua y nitrógeno. Dicho procedimiento procede cuando puede admitirse la pérdida de amoníaco motivado por la combustión, atribuyendo importancia solo a la recuperación del azufre que se presenta en el sulfato amónico.-

40 El objeto de la invención consiste en la creación de un procedimiento para la disociación de sulfato amónico eventualmente impuro con recuperación del contenido de azufre y hasta el 50% del contenido de amoníaco. En particular el nuevo procedimiento de disociación debe servir para cubrir la demanda en ácido sulfúrico y cubrir parcialmente la demanda en amoníaco en un proceso químico precedente combinado con la producción forzosa de sulfato amónico, sin que se tenga que ceder, precedente del proceso de disociación, un excedente de ácido sulfúrico.-

45 Según invención este problema es resuelto de tal manera que el sulfato amónico es calentado hasta una temperatura entre 300 y 500°C, formándose amoníaco y sulfato hidrogenado de amonio, siendo quemado el sulfato ácido de amonio a temperaturas entre 850 y 1250°C mediante un combustible que contiene carbono, manteniéndose durante el proceso en los gases que salen de la cámara de combustión una concentración de oxígeno entre 1 y 8% vol. El sulfato amónico es disociado en consecuencia en una primera etapa en amoníaco y sulfato



55 acido de amonio.El amoniaco disociado puede ser empleado tambien pa-
ra la neutralización de la mezcla que result-A en la transposición -
molecular de Beckmann para la formación de ϵ caprolactama.La disocia-
ción de amoniaco se efectúa preferentemente en el campo de temperatu-
ra de 350 hasta 450°C, en presencia de un exceso de sulfato acido de
60 sulfato amonio preferentemente removida la que es mantenida a una --
temperatura en el campo antes mencionado, efectúandose espontaneamen-
te la disociación de NH_3 .La disociación de NH_3 puede ser acelerada -
por un medio de arrastre, por ejemplo, vapor de agua o nitrogeno,. Pre-
ferentemente la completa separación de NH_3 se efectúa a continuación
65 en una torre a la que es suministrada la fusión de sulfato acido de
amonio cargada con sulfato amonico.El medio de arrastre fluye en la
torre en sentido ascendente y descarga el amoniaco disociado por la
cabeza de la torre.-

70 La fusión de sulfato acido de amonio que sale de la torre
es retornada parcialmente a la disociación y conducida en parte a la
combustión a continuación.La combustión del sulfato acido de amonio
se efectúa con ayuda de un combustible que contiene carbono, como por
ejemplo, fuel-oil o gas natural.Esencial es que se mantenga una con--
centración de oxigeno entre el 1 y 8% vol.en la salida de la cámara
75 de combustión para que se evite el origen de amoniaco y oxidos azoi-
cos en el gas de combustión.El gas de combustión formado puede ser -
elaborado posteriormente de manera adecuada, por ejemplo por oxida---
ción por contacto, en ácido sulfúrico concentrado o ácido sulfúrico -
fumante. Preferentemente el sulfato acido de amonio líquido es in--
80 yectado por toberas en la cámara de combustión.Las finas gotitas de
sulfato acido de amonio se evaporan; el sulfato hidrogenado en forma
de vapor es consumido en la propia zona de combustión.-

85 Según la forma de realización preferida de la invención el
sulfato acido de amonio es quemado a una temperatura entre 950 y 1150°C.
En dicho campo de temperaturas de la combustión se desarrolla con ve-
locidad óptima sin que se presenten en el gas de combustión amoniaco
u oxidos azoicos en cantidades de importancia.Convenientemente se --
mantiene durante el proceso en los gases que salen de la cámara de -



90 combustión una concentración de O_2 entre el 1,8 y 4,5% vol.-

Cuando el gas, que contiene SO_2 y es obtenido de la combustión, no es suficiente para cubrir la demanda del proceso procedente en ácido sulfúrico, entonces puede quemarse en la cámara de combustión simultáneamente azufre. En general sin embargo podrán cubrirse -
95 el déficit en azufre por la combustión de un combustible que contiene azufre, por ejemplo el fuel-oil que contiene azufre.-

En cuanto que se presente en el proceso precedente que -- produce sulfato amónico además una solución de sulfato ácido de amonio impuro por sustancias orgánicas, esta puede ser quemada junto --
100 con sulfato. También otras sustancias residuales azufrosas como por ejemplo combinaciones orgánicas y/o ácido sulfúricos residuales que contienen sales amónicas, tales como se presentan por ejemplo en la fabricación de metilmetacrilato u otros acrilatos pueden ser quemadas.-

105 Dos formas de realización de la invención son descritas a continuación más concretamente con ayuda de planos, mostrando: fig. 1 el esquema del ciclo de una instalación para una primera forma de realización del procedimiento seg. invención con disociación de amoniaco en dos etapas, y
110 fig. 2 el esquema del ciclo de una instalación para una segunda forma de realización del procedimiento seg. invención con disociación de amoniaco en una única etapa.-

Seg. fig. 1 se mezcla en un mezclador 1 que por ejemplo puede ser un depósito de agitación mediante sulfato amónico sólido suministrado a través del conducto 2 con una fusión de sulfato ácido de amonio. El sulfato amonido introducido se descompone parcialmente de modo que se escapa del mezclador amoniaco a través del conducto 3. La fusión de sulfato ácido de amonio que contiene sulfato de amonico es bombeada desde el mezclador 1 a través del conducto 4 a una -
120 torre y es tratada allí en contraflujo con vapor de agua recalentado. El vapor de agua que contiene amoniaco y sale por la cabeza de la torre a través del conducto 6 es reunido con el amoniaco que escapa del mezclador 1 y queda disponible, eventualmente después de la condensación del vapor de agua, para su aplicación en el proceso precedente.
125 La fusión que sale de la torre 5 y que consta esencialmen



te solo de sulfato acido de amnio es rebombada parcialmente a través del conducto 7 al mezclador 1. Una parte de la fusión de sulfato acido de amnio que corresponde a la cantidad de sulfato amonico suministrada es quemada en el horno de combustión 8 con ayuda de un fuel-oil --
 130 que contiene azufre y es admitido en 9 transformándose en un gas que contiene SO₂ y que es disponible para la fabricación de ácido sulfúrico, una vez pasado por la caldera de recuperación 10 para la oxidación por contacto. El vapor de agua recalentador generado en la caldera de
 135 recuperación 10 es conducido, como medio de arrastre, parcialmente por el conducto 11 a la torre 5 y en parte queda en 12 disponible para -- otros fines.-

En la forma de realización seg. fig. 2 el sulfato amonico es transportado a través del conducto 14 a una caldera con agitador 13, en la que se encuentra una fusión de sulfato ácido de amonio. En la caldera 13 es insuflado a través del conducto 15 nitrogeno como medio de -
 140 arrastre. De la caldera 13 escapa por el conducto 16 una mezcla de -- N₂NH₃. La fusión de sulfato acido de amonio que contiene sulfato amónico es bombeada desde la caldera 13 a través del conducto 17 a la cámara
 145 de combustión principal 18 de un horno, e inyectada a través de toberas en el mismo. Al mismo tiempo se inyectan por la tobera en 19 o - respect. 20 en la cámara 18 azufre fundido y solución de (NH₄)₂SO₄ orgánicamente impura. Fuel-oil y aire son conducidos a la cámara de combustión principal 18 lateralmente en 21. La mezcla para la combustión
 150 es quemada despues de la admisión de aire en 22 en una cámara de re-- combustión 23. El gas que contiene SO₂ queda, despues de la transmisión de calor en una caldera de recuperación 24 disponible en 25 para la oxidación por contacto.-

Ejemplo 1º

155 En una caldera de agitación (1) en la que se encuentra una mezcla fundida de sulfato amónico y sulfato acido de amonio son introducidos en 400 kilos aprox. de fusión, removiendolo, cada hora 132 kilos de (NH₄)₂ SO₄ sólido (2). La fusión es mantenida mediante calentamiento por vapor a 390º aprox. De la caldera, además del agua adherente a la
 160 sal introducida, 13,3 Nm³ de amoniaco (3). La fusión (4) que contiene aún (NH₄)₂ SO₄ es bombeada entonces a la torre 5 dotada de cuerpos de



relleno y trada en la misma con vapor de agua recalentado a 380 hasta 400°. Junto con el valor escapan aprox. 8,4 nm³ de amoniaco (6) de la torre. La mezcla amoniaco-vapor de agua es unida con el amoniaco -
165 procedente de la caldera de agitación (1) y queda disponible para la neutralización de la mezcla de transposición de la fabricación de ε - caprolactama.-

De la fusión de hidrosulfato amonico (7) que sale de la torre (5) y que contiene aún aprox. 1,9% en peso de (NH₄)₂SO₄, se inyecta cada hora por toberas aprox. 115 kilos en el horno calentado a -
170 1060°C (8), siendo quemado además cada hora 0,8 kilos aprox. de azufre en compensación de las pérdidas en azufre. La combustión de sulfato - exige 17,6 kilos de fuel-oil (9) con un valor calorífico de 10000 -- Kcal/kg. El horno abandona 350 Nm³ de gas de combustión con 1040°C. El
175 mismo contiene 6,1% vol. de SO₂, 0,3% vol de SO₃, 24,8% vol. de H₂O, 5, 9% vol. de CO₂, 58,6% vol. de N₂ y 4,3% vol. de O₂. En una instalación a - escala industrial puede acoplarse a continuación del horno de combustión una caldera de recuperación (10), en la que se produce por cada tonelada de (NH₄)₂SO₄ a elaborar aprox. 1,12 toneladas de vapor (15)
180 atm. (11,12). El gas de combustión puede ser elaborado de manera conocida en ácido sulfúrico.-

Ejemplo 2º

En una caldera calentada por nogar (13) se introducen sobre 500 kilos de fusión constituida preferentemente por sulfato ácido de amonio piro-sulfato amonico y algo de sulfato amonico. cada hora 12 kilos de -
185 (NH₄)₂SO₄ sólido. La temperatura de la fusión es mantenida a 395°C.- Con el fin de fomentar la disociación del amoniaco se introduce como elemento de arrastre nitrogeno el que abandona la caldera mezclado con aprox. 16 kilos de NH₃.-

Una bomba transporta cada hora aprox. 116 kilos de fusión la que contiene aún 6,7% de (NH₄)₂SO₄, al recinto de combustión principal (18) de un horno. En este se introducen además 26 kilos de solución acuosa de (NH₄)₂SO₄ impura por la presencia de sustancias orgánicas, 0,8 kilos de azufre fundido y 22 kilos de aceite de combustión
195 pesado con un valor calorífico de 10000 Kcal/kilo. Para la pulverización de los líquidos sirven unos dispositivos conocidos que están --



adaptados a las propiedades de las sustancias.-

200 El gas que se origina por los procesos de combustión y reducción entra con aprox. 1050°C en el recinto de recombustión (23).- Si es necesario puede añadirse aire secundarios y completar aprox.- a 950°C los procesos de oxidación. El horno abandonan cada hora 443 Nm³ de gas con 5,3% vol de SO₂ y 26,4% vol. de H₂O que es elaborado eventualmente y despues del aprovechamiento del calor, en ácido sulfúrico. Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la -- presente invención, se hace constar que en la misma podrán ser variables los materiales, dimensiones y en general aquellos otros detalles accesorios o secundarios que no alteren, cambien ni modifiquen la esencialidad propuesta.-

210 Los términos en que queda redactada esta memoria son ciertos y fiel reflejo del objeto descrito, debiéndose interpretar en un sentido más amplio y nunca en forma limitativa.-

REIVINDICACIONES

215 Se reivindica como de la propia y nueva invención la propiedad y explotación exclusiva de:

1ª.- Procedimiento para la disociación de sulfato amónico; caract.- porque el sulfato amonico es calentado hasta una temperatura entre 300 y 500°C. formándose amoniaco y sulfato ácido amonio, siendo quemado el hidrosulfato amonico a temperaturas entre 850 y 1250°C con un combustible que contiene carbono, manteniéndose durante el proceso en los gases que salen del recinto de combustión una concentración de oxígeno entre 1 y 8% vol.

225 2ª.- Procedimiento para la disociación de sulfato amónico; seg. reiv. 1ª, caract. porque el hidrosulfato amónico líquido es inyectado por toberas en el recinto de combustión.-

3ª.- Procedimiento para la disociación de sulfato amónico; seg. reiv. 1ª o 2ª, caract. porque el sulfato ácido amonio es quemado a una temperatura entre 950 y 1150°C.-

230 4ª.- Procedimiento para la disociación de sulfato amónico; seg. una de las reiv. 1ª hasta 3ª, caract. porque se mantiene en los gases que salen del recinto de combustión una concentración de oxígeno entre 1,8 y 4,5% vol.-

ME

- 8 - 400323



235

5ª.- Procedimiento para la disociación de sulfato amonico; seg. una de las reiv. 1ª hasta 4ª, caract. porque se quema en el recinto de -- combustión simultaneamente azufre.-

6ª.- Procedimiento para la dosiciación de sulfato amonico; seg. una de las reiv. 1ª hasta 5ª, caract. porque se quema un sulfato ácido de amonio que contiene sulfato amonico.-

7ª.- " PROCEDIMIENTO PARA LA DISOCIACION DE SULFATO AMONICO."

Consta la presente memoria descriptiva de -- ocho hojas numeradas y mecanografiadas por una sol-acara a las que se les acompaña un plano para su mejor comprensión.-

Madrid,

1 MAR 1972

RODOLFO DE LANTORRE
P. P.


Emilio García Arce

m/c

400323

400323



Fig. 1

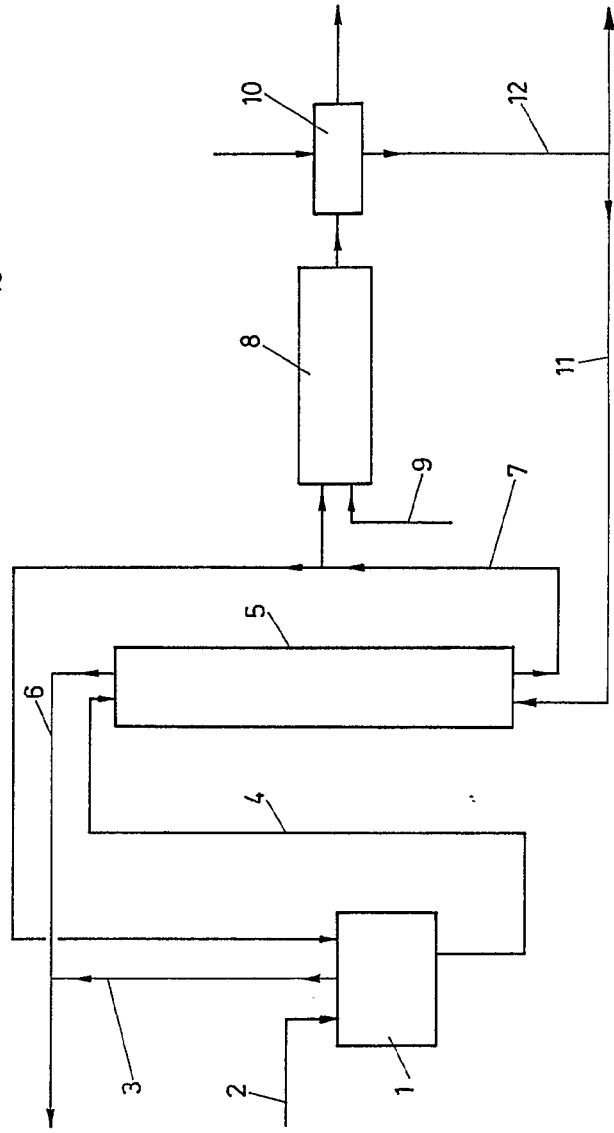
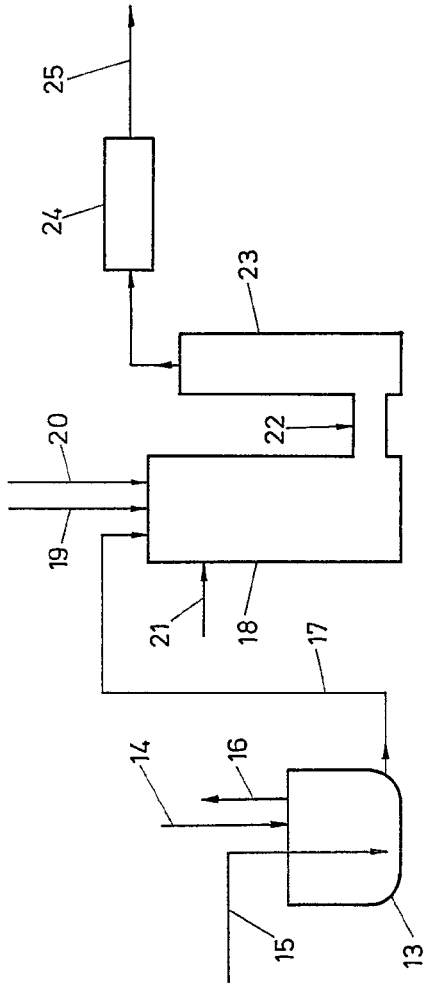


Fig. 2

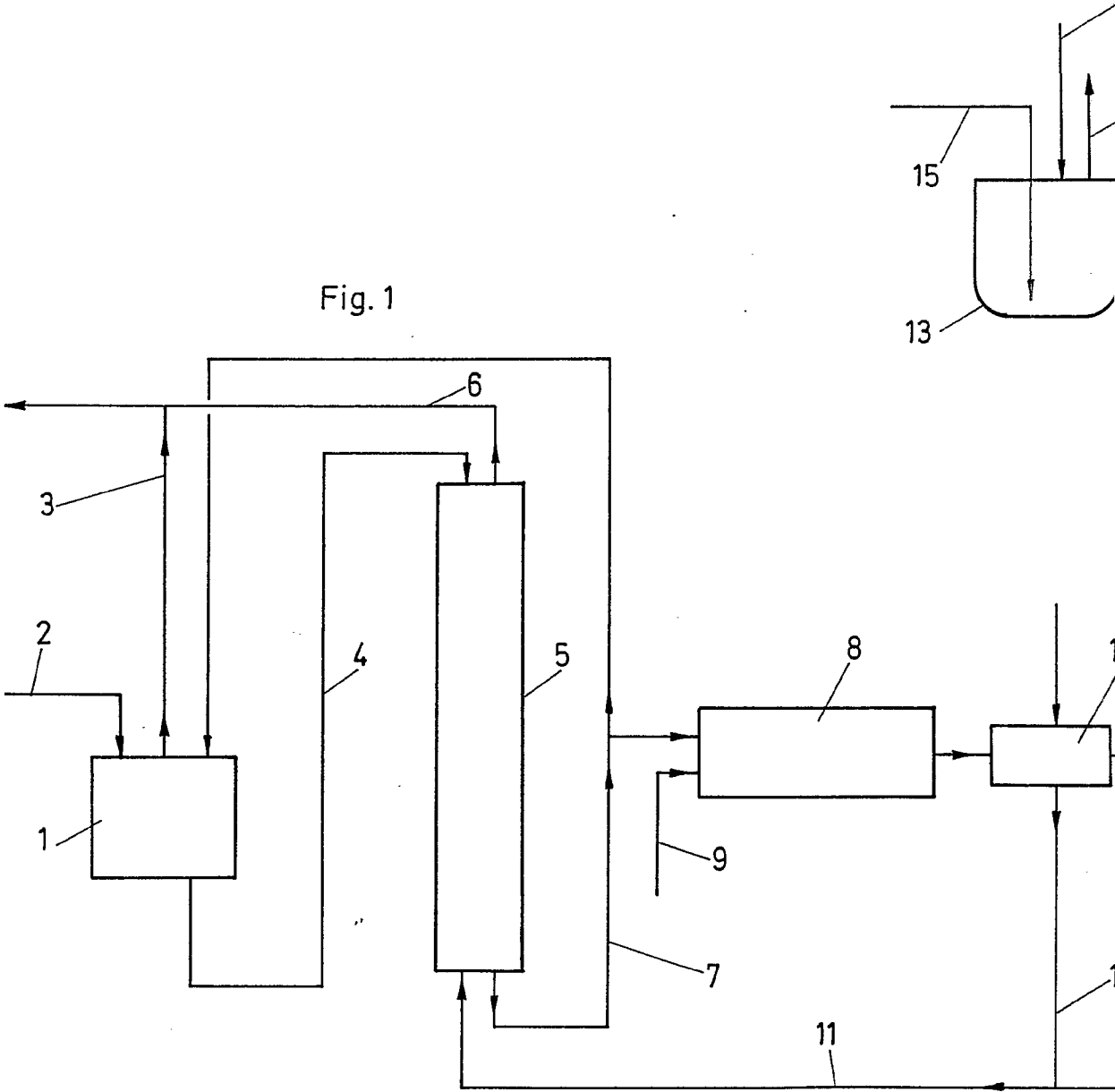


4 MAR 1972
RODOLFO DE LA TORRE
P. R.
Eduardo García Arce

Escala : Variable

400323

Fig. 1



400323

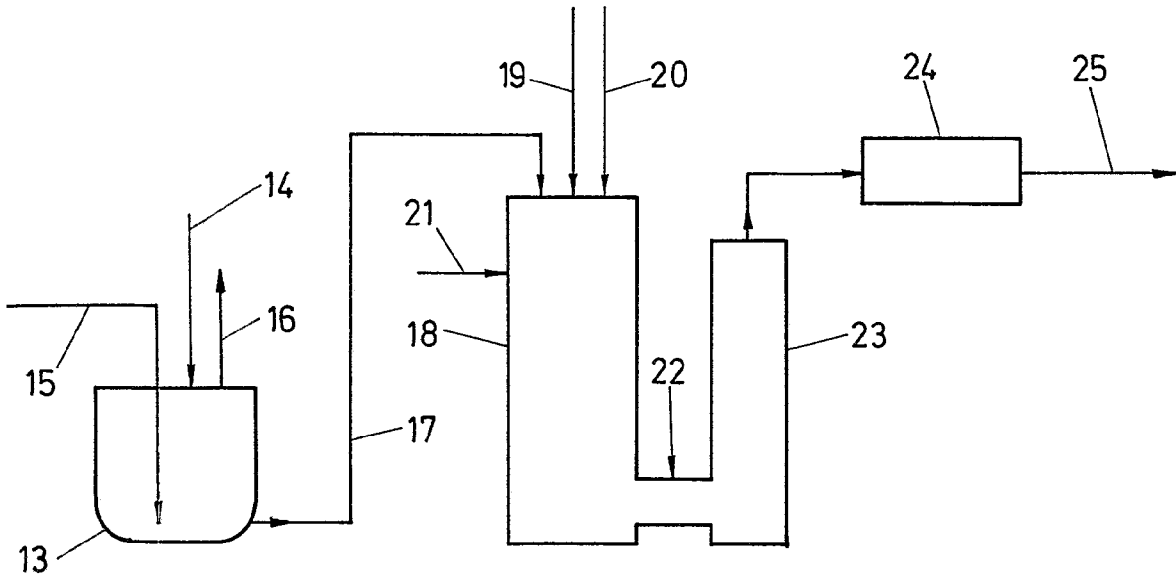
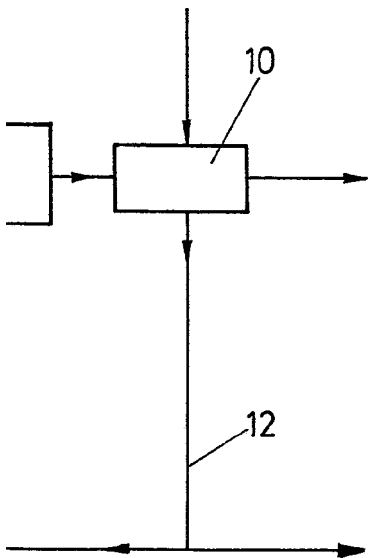


Fig. 2



9 MAR. 1972
RODOLFO DE LA TORRE
P. R.
[Signature]
Enlillo García Arteaga

Escala : Variable