



410584

410584

Int. Cl.:	C 01 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 PRODUCCION DE UN GAS QUE CONTIENE DIOXIDO SULFURICO."

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de un gas que contiene dióxido sulfúrico de una solución acuosa de sulfato amónico que se produce en especial en la síntesis de compuestos orgánicos, por ejemplo, caprolactama, como producto derivado.-

La síntesis de algunos compuestos orgánicos, en especial el de la ϵ -caprolactama a través de ciclohexanonoxima, está combinada con una formación forzosa de sulfato amónico, cuyo volumen puede ser, según el procedimiento, aproximadamente de 1 hasta 4 toneladas por tonelada de caprolactama. Este sulfato amónico influye perjudicialmente en la rentabilidad de la fabricación de este compuesto orgánico, ya que se ofrecen solamente posibilidades de aprovechamiento limitadas. Un empleo directo como abono no es posible porque las impurezas existentes tienen por consecuencia un sulfato amóni



15 co coloreado mal cristalizado. Es conocido someter la solución de
 sulfato amónico que se produce en la fabricación de caprolactama
 antes de la cristalización para la fabricación de un abono, a un
 tratamiento térmico a presión (publicación alemana 1.284.954) o -
 tratarla con sulfato aluminico y con la sal sódica del tetracido
 20 acético de etilindiamina (patente Italiana nº. 678.180). Solucio
 nes de sulfato amónico procedentes de la fabricación del capro-
 lactama y ricas en sustancias orgánicas pueden ser concentradas
 por evaporación, conforme las solicitudes de patente neerlandesas
 65 16058 y 65 16059 y separadas de esta manera de las sustancias
 25 orgánicas y llevadas luego a la cristalización. Todas estas medi-
 das aumentan por cierto la calidad del sulfato amónico producido
 pero no satisfacen porque el empleo del sulfato amónico como abo
 no es sólo posible muy limitadamente.-

Por la publicación alemana 1.916.149 es además conoci-
 30 do ya neutralizar la mezcla que se origina en la transposición -
 de ciclohexanonoxima con ácido sulfúrico, con óxido metálico en -
 lugar de amoniaco, disociándose los sulfatos metálicos formados -
 en este proceso de manera reductora en los óxidos metálicos y --
 dióxido sulfúrico, utilizándose el óxido metálico nuevamente para
 35 la neutralización, transformando el dióxido sulfúrico en ácido -
 sulfúrico que es aplicado nuevamente en la transposición. Dicho -
 procedimiento tiene el inconveniente de que la neutralización --
 con óxidos metálicos se desarrolla más lentamente que con amonia
 co, debiendo prescindirse de la neutralización generalmente usada
 40 con amoniaco.-

Finalmente se propuso ya en la solicitud de patente --
 alemana P 21.07910.7 transformar por combustión sulfato amónico
 consistente en partículas finas a temperaturas entre 800 y 1250°C
 en dióxido sulfúrico, vapor de agua y nitrógeno y mantener en los
 45 gases que salen de la cámara de combustión una concentración de-

410584



oxigeno entre 1 y 10% vol. Para conseguir el sulfato amónico sólido necesario para la combustión, debe separarse la sal por cristalización de la solución de sulfato amónico que se produce primariamente. Esta cristalización se efectúa en general en un cristalizador --
 50 costoso de tres etapas y la misma exige gastos considerables por -- consumo de vapor y retención del vacío.--

La invención tiene por objeto simplificar por combustión la recuperación del dióxido sulfúrico que se produce en la síntesis de compuestos orgánicos y mejorarlos así económicamente. En especial
 55 debe suprimirse la costosa cristalización del sulfato amónico en cristalizadores antes de la combustión.--

Según invención este problema es resuelto de tal manera que la solución de sulfato amónico es concentrada mediante intercambio térmico directo con gases calientes, separándose sulfato amónico
 60 sólido. El sulfato amónico es quemado junto con un combustible y un gas que contiene oxígeno a temperaturas entre 850 y 1250°C, transformándose en un gas que contiene dióxido sulfúrico, efectuándose la -- concentración de la solución de sulfato amónico por contacto con -- los calientes gases de combustión. El aprovechamiento del gas caliente para la concentración de la solución y la cristalización del sulfato amónico permite suprimir los cristalizadores utilizados hasta
 65 el presente y no exige ni vapor ni vacío. El agua de la solución de sulfato amónico se evapora en el gas de combustión, enfriándose simultáneamente el gas. De la solución de sulfato amónico se produce
 70 en la etapa de concentración sulfato amónico sólido, que como suspensión o pasta puede contener aún agua o producirse en forma sólida en esencial libre de agua. La pasta o la sal húmeda puede ser -- conducida directamente a la combustión. Continuamente la refrigeración del gas de combustión, puede separarse del mismo nuevamente el
 75 agua.-- Según una forma de realización de la invención la solución de sulfato amónico es concentrada hasta 20 - 45% en peso de --



agua y quemada la pasta de cristales que se produce en este proceso. Conforme el contenido de agua de la pasta de sulfato amónico resulta en la combustión un mayor consumo de combustible en comparación con la combustión ya propuesta de sulfato amónico sólido. La pasta de cristales puede ser introducida en el horno de combustión a presión con ayuda de aire comprimido a través de las correspondientes toberas. La misma puede ser distribuida finamente además por admisión a un disco rotatorio a de otra forma en el horno de combustión.

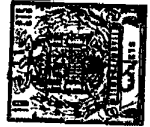
Según otra forma de realización de la invención la solución de sulfato amónico es concentrada hasta una suspensión de 30 hasta 50% en peso de agua, siendo separado el sulfato amónico sólido formado en la concentración de la lejía madre y quemado reformándose la lejía madre a la concentración. El sulfato amónico es separado de la lejía madre mejor por centrifugado, pero pueden utilizarse además filtros giratorios. El contenido de humedad del sulfato amónico separado por centrifugado estriba generalmente por debajo del 20% en peso, preferentemente, del 10% en peso de H_2O de modo que en este sistema existe en el compuesto el mínimo consumo específico de combustible. El retorno de la lejía madre hace posible la disociación cuantitativa del sulfato amónico contenido en la solución aplicada. La lejía madre es separada o introducida junto con nueva solución de sulfato amónico nuevamente en el vaporizador.

Según otra forma de realización de la invención la solución de sulfato amónico es concentrada mediante pulverizado en la corriente de los gases de combustión calientes en esencial hasta su estado seco y quemado el sulfato amónico seco. El grado de evaporación, es decir, si se obtiene en la etapa de concentración una suspensión, una pasta o un cristalizado seco, depende del grado de distribución de la solución de sulfato amónico, de la temperatura del gas de combustión durante la entrada al vaporizador y del tiempo de contacto entre solución y gas. El sulfato amónico seco obtenido en este proceso puede contener aún hasta el 10% en peso de H_2O . Cierta contenido reducido -

410584

- 5 -

13



110 de humedad evita el desprendimiento de amoniaco que, de lo contrario
se produce a continuación. Para evitarlo la temperatura del sulfato
amónico ya ampliamente seco no debe rebasar 250°C. El sulfato amóni
co sólido es evacuado del vaporizador, por ejemplo con ayuda de un
115 tornillo sin fin, y conducido al horno de combustión mediante un
dispositivo de transporte adecuado, por ejemplo, una cinta transporta
dora o neumáticamente.-

Después de abandonar la etapa de combustión el gas calien
te puede ser enfriado en al menos un cambiador térmico en especial
una caldera de recuperación, y llevado luego en contacto con la so
120 lución de sulfato amónico que se ha de concentrar. De este modo una
parte del calor de la combustión puede ser aprovechada para el pre
calentamiento del gas que contiene oxígeno o, en casos especiales, -
para la generación de vapor. En ello hay que tener en cuenta que la
temperatura del gas no rebase durante el contacto del mismo con --
125 sulfato amónico sólido, es decir aprox. al final de la concentración
240 - 280°C, ya que por encima de dicho margen de temperatura resul
ta evidente el desprendimiento del amoniaco. En caso de mayor tempe
ratura del gas una parte del amoniaco pasa a la fase gaseosa. Me--
diante el siguiente lavado con ácido sulfúrico el amoniaco puede --
130 ser separado nuevamente del gas. Además del sulfato amónico debe --
quemarse entonces adicionalmente el ácido de lavado que contiene -
sulfato amónico. El desprendimiento de amoniaco puede ser evitado -
además de tal manera que se adiciona a la solución de sulfato amó
nico un poco de ácido sulfúrico antes de la concentración. Según --
135 una forma de realización preferida de la invención el gas caliente
es conducido por el evaporador en corriente continua junto con la
solución de sulfato amónico que se ha de concentrar. La concentra--
ción en corriente continua se desarrolla con un cuidado especial, -
de modo que la temperatura del gas puede ser relativamente elevada
140 sin que sean desprendidas cantidades importantes de amoniaco.-

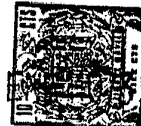


Convenientemente se parte en la evaporación de una solución de sulfato amónico de aprox. 32 hasta 40% en peso, que se produce por ejemplo en la transposición de Beckmann de ciclohexanonoxima en caprolactama y la siguiente neutralización de la mezcla de la --
145 transposición con amoníaco. Además de ello pueden trabajarse con soluciones de sulfato amónico de otros procedimientos, por ejemplo una solución neutra de sulfato amónico eventualmente debilmente ácida, --
procedente de la fabricación de acrilonitrilo, metacrilonitrilo y --
otros nitrilos. --

150 El gas que abandona la etapa de evaporación a una temperatura entre 100 y 250°C aprox. contiene toda el agua introducida por la solución de sulfato amónico en el proceso y origina por la combustión; el mismo sirve así como elemento soporte para la eliminación del agua de la etapa de evaporación. Antes de la transformación del --
155 gas, que contiene SO_2 en ácido sulfúrico, el agua debe ser separada --
ampliamente del gas. Para dicho fin el gas de combustión que contiene SO_2 es refrigerado, después de pasar por la etapa de evaporación hasta 30 - 50°C. En ello el vapor de agua existente es condensado en su mayoría. El agua separada por condensación contiene aún SO_2 , para
160 cuya eliminación el condensado puede ser tratado con aire en una columna de destilación. El aire cargado de SO_2 es empleado convenientemente como aire de combustión para la combustión del sulfato amónico.
Puesto que el gas de combustión contiene, además de SO_2 --

165 siempre algo de SO_3 se origina en el agua condensada algunos por --
cientos de ácido sulfúrico que liga el amoníaco eventualmente des--
prendido del gas. De esta manera no llega a la torre secadora de gas ningún amoníaco y el ácido sulfúrico concentrado producido queda libre de nitrógeno amoniacal. --

170 Preferentemente está previsto que el gas que contiene SO_2 sea llevado después del empleo, para la concentración de la solución de sulfato amónico, en contacto con ácido sulfúrico. El contacto con



el ácido sulfúrico sirve para separar por lavado amoníaco eventualmente desprendido de la corriente de gas y retornado a la etapa de combustión.-

175

Con el fin de mantener reducida la formación de óxido azúrico durante la combustión, el contenido de O_2 en el gas de combustión es mantenido en la salida del horno de combustión preferentemente a un valor entre el 1 y 10% vol. En cuanto se formen reducidas cantidades de óxidos azúricos disolviéndolas en el ácido sulfúrico producido en que se forma ácido nitrosilsulfúrico, estas pueden ser purificadas por adición de productos químicos adecuados, como hidrocina o ácido almidosulfúrico. El tiempo de permanencia del material inicial que se ha de quemar en el horno de combustión estriba preferentemente entre 0'2 y 20 segundos.-

180

185

Como combustible pueden servir por ejemplo gas natural, fuel-oil, en especial un fuel-oil sulfuroso, sulfuro de hidrogeno y azufre. Estos combustibles pueden ser aplicados solos o en común. Como gas que contiene oxigeno se emplea aire, aire enriquecido con oxigeno u oxigeno en esencial puro.-

190

La invención es descrita a continuación conforme el esquema anexo. La solución de sulfato amónico llega a través del conducto 4 a la parte superior de una torre pulverizadora 3 a la cual es admitido a través del conducto 13 el gas de combustión que fue refrigerado previamente en el cambiador térmico 2. En la torre de pulverización 3 el agua de la solución de sulfato amónico vaporiza, separándose sal sólida que es evacuada por el fondo de la torre y conducida, después de la trituración (no ilustrada) al horno de combustión 1 a través del conducto 9. Al horno 1 es suministrada al mismo tiempo fuel-oil a través del conducto 10 y el aire a través del conducto 11. En el horno el sulfato el sulfato amónico es quemado completamente.-

195

200

El gas de escape llega a través del conducto 12, del cam-



205

biador térmico 2, conducto 13, torre de evaporación 3 y conducto 5 a la torre de refrigeración 6, en la que es condensada la mayor parte del vapor de agua en el gas mediante contacto directo con agua fría. El gas liberado ampliamente de agua abandona la torre de refrigeración 6 a través del conducto 7 y queda disponible para la fabricación de ácido sulfúrico.-

210

El ácido sulfúrico diluido que pasa por la torre de refrigeración 6 es llevado constantemente en circulación y mantenido a una temperatura de 35°C aprox. por el refrigerador directo 8. Una cantidad de ácido sulfúrico diluido correspondiente a la condensación de agua en la torre 6 es extraída de la circulación en 14.-

215

El gas que contiene SO_2 y es producido según invención es transformado convenientemente mediante oxidación por contacto en ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico puede ser aplicado nuevamente en la fabricación de compuestos orgánicos, por ejemplo, en la transposición Beckmann de ciclohexanonoxima o en el lavado de gases que contienen NH_3 .-

220

EJEMPLO 12

4997 Kilos/h de una solución de sulfato amónico al 37'8% son pulverizados a una temperatura de 50°C en una torre al vacío por la cual fluye en descenso 7590 Nm^3/h de gas de combustión previamente refrigerado con una temperatura de 69°C en corriente continua con respecto a la solución. El gas de combustión consta de 4'1% vol. de SO_2 , 4'3% vol. CO_2 , 3'3% vol. de O_2 , 32'4% vol. de H_2O y 55'9% vol. de N_2 . En el pozo de la torre de evaporación se producen 2517 kilos/h de una sustancia macerada de sulfato amónico que contiene 75% en peso de sulfato amónico en forma sólida o disuelta. La torre de evaporación abandonan 10820 Nm^3/h de gas con 2'9% vol. de SO_2 , 3'0% vol. de CO_2 , 2'3% vol. de O_2 , 52'6 vol. de H_2O y 39'2% vol. de N_2 y a temperatura de 110°C. Mediante refrigeración y el siguiente tratamiento con ácido sulfúrico, el agua es separada del mismo. Se producen aprox. 5540 Nm^3 de gas seco con 6'1% de SO_2 , 6'4% vol. de CO_2 , 4'9% vol. de -

225

230

235

410584 - 9 -



O₂ y 82'6% vol de N₂.-

240 Los 2517 kilos de sustancia macerada de sulfato amónico al 75% son quemados a 1000°C en un horno de combustión con 210 kilos/h de fuel-oil de un índice calorífico inferior de aprox.10000 kcal./kilo y 4960 nm³/h sobre 500 y de aire precalentado, produciéndose los -- arriba mencionados 7590 Nm³/h de gas de combustión los que, despues -- de la refrigeración intermedia hasta 690°C, sirven para la evaporación de la solución de sulfato amónico.-

245

EJEMPLO 2º

4997 kilos/h de una solución de sulfato amónico al 37'8% -- de temperatura de 50°C son mezclados con 4816 kilos/h de lejía madre que contiene 51'8% en peso de sulfato amónico, y son pulverizados mediante toberas en una torre al vacío. A través de la torre son condu-
250 cidos 6786 Nm³/h de gas de combustión en corriente continua con respecto a la solución que se ha de evaporar. La temperatura del gas de combustión se lleva en la entrada de la torre a 880°C. El mismo consta de 4'6% en peso de SO₂, 3'3% en peso de O₂, 62'0% en peso de N₂, 5% en peso de CO₂ y 2'5% de H₂O. La solución introducida a presión --
255 por tobera cede en la torre el agua al gas de combustión, de modo -- que se producen en el pozo 6742 kilos/h de una suspensión de sulfato amónico, que contiene 65% en peso de sulfato amónico en forma sólida y disuelta. De la torre son extraídos además 10786 Nm³/h de gas, que contiene 2,9% en peso de SO₂, 2'1% en peso de O₂, 39'0% de N₂, 3'2 en
260 peso de CO₂ y 52'8% H₂O.-

Despues de la separación de agua por refrigeración y lavado con ácido sulfúrico queda disponible un gas con 6'15% en peso de SO₂ que puede ser transformado en ácido sulfúrico.-

265 La suspensión de sulfato amónico es separada dentro de una centrifugadora en 1926 kilos/h de sulfato amónico solido con 2% en -- peso de H₂O y 4816 kilos/h de una solución de sulfato amónico al -- 51'8% en peso. Dicha solución de sulfato amónico es retornada como -- mencionado anteriormente, a la torre de evaporación. El sulfato amó-

410584



- 10 -

270 nico sólido es quemado en un horno con 218 kilos/h de fueloil ($H_u = 10000 \text{kcal./kilo}$) y $4918 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de aire de 20°C a una temperatura de 1000°C . En ello se producen $6786 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de gas de combustión, que, - después de la refrigeración hasta 880°C , sirven para la evaporación de la solución de sulfato amónico.-

275 Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la -- presente invención se hace constar que en la misma podrán ser variables los materiales y dimensiones y en general aquellos otros detalles accesorios o secundarios que no alteren, cambien, ni modifiquen la esencialidad propuesta.-

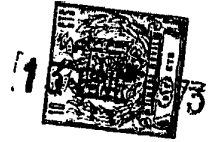
280 Los terminos en que queda redactada esta memoria son ciertos y fiel reflejo del objeto descrito, debiendose interpretar en - un sentido más amplio y nunca en forma limitativa.-

REIVINDICACIONES

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

285 1ª.- Procedimiento para la producción de un gas que contiene dióxido sulfúrico; de una solución acuosa de sulfato amónico la cual se produce en la síntesis de compuestos orgánicos, como por ejemplo caprolactama como producto derivado, caract. porque la solución de sulfato amónico es concentrada por evaporación mediante directo intercambio térmico con gas caliente, separándose el sulfato amónico sólido, siendo quemado el sulfato amónico junto con un combustible y un gas, que contiene oxígeno, a temperaturas entre 850°C y 1250°C , formándose un gas que contiene dióxido sulfúrico, efectuándose la - concentración de la solución de sulfato amónico por vaporización por contacto con el gas de combustión de elevada temperatura.-

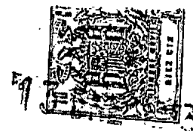
295 2ª.- Procedimiento para la producción de un gas que contiene dióxido sulfúrico; según reiv. 1ª caract. porque la solución de sulfato amónico es concentrada por evaporación hasta 20-45% en peso de agua siendo quemada la pasta de sulfato amónico originada.-



- 300 3ª.- Procedimiento para la producción de un gas que contiene dióxido sulfúrico; seg.reiv.1ª,caract. porque la solución de sulfato amónico es concentrada por evaporación hasta una suspensión con 30-50% en peso de agua,siendo separado de la lejía madre el sulfato amónico sólido,formado durante la evaporación y quemado, retornándose la
- 305 lejía madre a la fase de evaporación.-
- 4ª.- Procedimiento para la producción de un gas que contiene dióxido sulfúrico; según reiv. 1ª caract. porque la solución de sulfato amónico es concentrada por pulverización en la corriente caliente del gas de combustión en esencial hasta su estado seco y quemado el sulfato amónico seco.-
- 310 5ª.- Procedimiento para la producción de un gas que contiene dióxido sulfúrico; seg.una de las reiv.1ª hasta 4ª,caract.porque despues de abandonar la etapa de combustión, el gas caliente es refrigerado en al menos un cambiador térmico, en especial una caldera de recuperación, y luego llevado en contacto con la solución de sulfato amónico que se ha de concentrar.-
- 315 6ª.- Procedimiento para la producción de un gas que contiene dióxido sulfúrico; seg.reiv. 1ª hasta 5ª,caract.porque el gas caliente es conducido a través del vaporizador en corriente continua con la solución de sulfato amónico que se ha de concentrar.
- 320 7ª.- Procedimiento para la producción de un gas que contiene dióxido sulfúrico; seg. reiv.1ª hasta 6ª,caract.porque se concentra por evaporación una solución de sulfato amónico de 32 hasta 40% en peso.
- 8ª.- Procedimiento para la producción de un gas que contiene dióxido sulfúrico; seg.reiv.1ª hasta 7ª,caract.porque el sulfato amónico es quemado en forma finamente distribuida.-
- 325 9ª.- Procedimiento para la producción de un gas que contiene dióxido sulfúrico; seg.reiv.1ª hasta 8ª,caract.porque el gas de combustión que contiene SO₂ es refrigerado, una vez pasada la etapa de evaporación, hasta 30 - 50°C.-
- 330

410584

- 12 -



10ª.- Procedimiento para la producción de un gas que contiene dioxido sulfúrico; seg. reiv. 1ª hasta 9ª, caract. porque el gas que contiene SO_2 es llevado, despues de su aplicación para la evaporación de -

la solución de sulfato amónico, en contacto con ácido sulfúrico. --

11ª.- " PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN GAS QUE CONTIENE DIOXIDO SULFURICO."

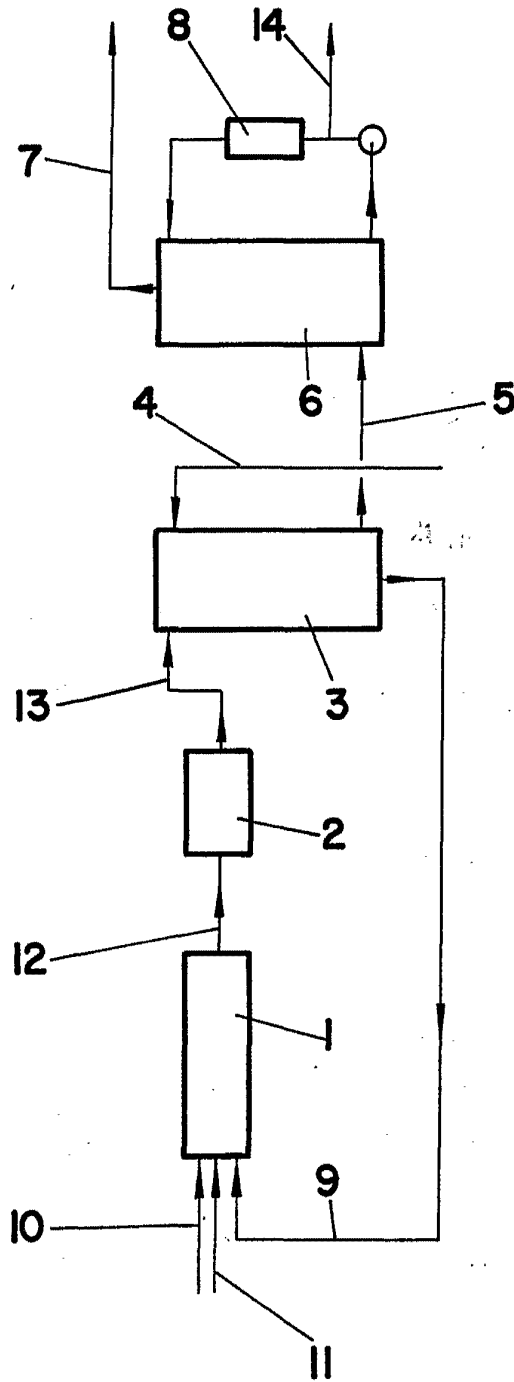
Consta la presente memoria descriptiva de doce hojas numeradas y mecanografiadas por una sola cara a las que se les acompañan un plano para su mejor comprensión.-

Madrid, 13 ENE 1973

RODOLFO DE LA TORRE
P. P.

Emilio Garofa Arceaga

410584



13 ENE 1973

RODOLFO DE LA TORRE
P. P.

Escala: Variable