

Patente Española

# MEMORIA

descriptiva sobre: "Un procedimiento perfeccionado para la recuperación de los óxidos de azufre en la fabricación del ácido sulfúrico."

447749

POR

Henri Nicolas Marie Corbillé

DE

Nantes

Loire Inférieure,

Francia



# Memoria descriptiva

sobre:

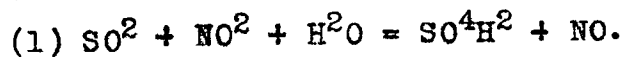
"Un procedimiento perfeccionado para la recuperación de  
"los óxidos de ázoe en la fabricación del ácido sulfúrico".

=====

Solicitante: HENRI, NICOLAS MARIE CORBILLE, residente  
en: Nº 10, Place du Pilon, Nantes,  
(Loire Inférieure), Francia.

=====

Los gases que salen de las cámaras de plomo  
contienen óxido de ázoe (NO) procedente de la conocida  
reacción:

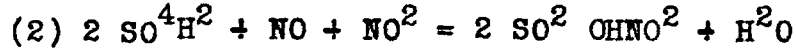


5. Este óxido de ázoe u óxido nítrico se halla a una  
concentración de 0.5 a 0.7% en volumen en un medio gaseoso  
constituido en su mayor parte de ázoe (nitrógeno), con 8%  
de oxígeno próximamente, 0.05% de anhídrido sulfuroso  
y pequeñas cantidades de anhídrido carbónico.
10. A un grado de dilución semejante, la oxidación  
del óxido nítrico, aun en presencia de 8% de oxígeno, no  
es instantánea. Dentro de los límites ordinarios de  
temperatura, que reinan al final de la fabricación, hay  
que calcular de 150 a 200 segundos para que esta oxidación
15. dé lugar a una mezcla de  $\text{NO} + \text{NO}^2$ , correspondiente a la



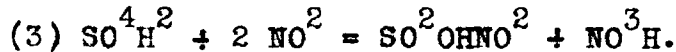
oxidación de 50% de NO inicial.

La absorción de esta mezcla por el ácido sulfúrico a 60-62° Bé, tiene lugar según la reacción



20.

Es mucho más rápida que la del peróxido de nitrógeno NO<sup>2</sup> solo, según la reacción:



La reacción (2) corresponde en definitiva al estado de oxidación ideal o inmejorable para la absorción.

25.

El tratamiento sulfurico para extraer el nitrógeno de los gases residuarios de las cámaras de plomo, tiene lugar ordinariamente en las torres Gay-Lussac. El ácido de desnitración es derramado en la parte alta de las torres sobre cuerpos de relleno que guarnecen estas o bien, es pulverizado en dicha parte alta de las torres dejándolas vacías. Sea como quiera, las torres Gay Lussac tienen un gran volumen, son de un elevado coste de instalación y requieren que el ácido de lavado se eleve a una gran altura.

35.

Con todo y con eso dichas torres no son de una perfecta eficacia y no se llega en ellas a índice o medida reglamentaria de absorción de 85% más que en el caso de funcionar la instalación con una regularidad excepcional. Esta tasa o tipo de recuperación corresponde sensiblemente a un consumo de 5 kilogramos de nitrato de sosa o de 6.5 kilogramos de ácido nítrico concentrado a 36° Bé por tonelada de ácido sulfúrico a 52°-53° Bé, producido (aportación de productos nitrosos frescos).

40.

Este defecto proviene de que, en razón a la poca actividad relativa de la absorción sulfúrica en las torres y de la prolongada permanencia de los gases en ellas, estos gases encierran, bien sea a la entrada, un exceso de NO inabsorbible y reductor, o bien hacia la salida, un exceso de NO<sup>2</sup> que solo puede ser absorbido con suma lentitud.

50.

Puede, sin embargo, muy bien darse el caso que concurren



estas dos anomalías a un tiempo.

La presencia de un exceso de NO en los gases de la torre hace que estos se enriquezcan de anhídrido sulfuroso provocando una regresión de la reacción (1) que es

55.

reversible y que en estas condiciones, se establece de derecha a izquierda. El anhídrido sulfuroso así formado no tiene ya luego el tiempo suficiente para oxidarlo. Su absorción por una solución alcalina, en el caso de que haya forzosa necesidad de recurrir a ella, lleva aparejados gastos elevados.

60.

El procedimiento que constituye el objeto del presente invento, descarta en absoluto toda pérdida química de azufre, a la par que asegura una desnitración prácticamente perfecta de los gases residuarios de las cámaras de plomo por tratamiento sulfúrico.

65.

A este efecto, los gases no son sometidos a la acción del ácido sulfúrico sino después de haber alcanzado el grado de oxidación que corresponde a la presencia de proporciones equimoleculares de NO y de NO<sup>2</sup>. En estas condiciones, la absorción de los óxidos de ázoe se realiza en breves segundos (5 a 10 por ejemplo) sin variar la tasa o tipo de oxidación. La tasa de absorción puede alcanzar un valor de 98%, correspondiente tan solo a un consumo de 1 kilogramo de ácido nítrico a 26° Bé por tonelada de ácido a 52°-54° Bé obtenido. Además, la inversión de la reacción de fabricación (1) no puede ya volverse a producir desde el momento que el óxido nítrico se halla fijado instantáneamente y por completo en fase líquida por el ácido sulfúrico.

70.

75.

80.

Se gradúa el estado de oxidación de los gases que llegan al tratamiento sulfúrico de desnitración, aumentando o disminuyendo en una medida que es bastante reducida, el rendimiento de ácido nitroso en el "glover". El proceso de oxidación del NO no avanza, en efecto, con regularidad más que en el caso de estar prácticamente terminada la

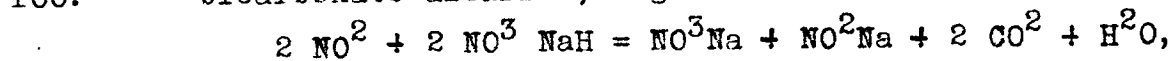
85.



reacción de fabricación (1). Ahora bien, la actividad de esta reacción es función de la concentración en moléculas nitrosas de los gases reaccionantes. Se concibe, pues,

90. que se pueda conseguir, accionando u obrando sobre la admisión de los productos nitrosos, que empiece más o menos pronto el proceso de oxidación de NO y graduar, por consiguiente el estado de oxidación de los gases residuarios a desnitrar. Se puede gobernar la marcha de las reacciones según las temperaturas que rijan en los recintos donde aquellas se producen.

95. En condiciones normales, los indicios de óxidos de ázoe no retenidos por la niebla o vaho sulfúrico, no pueden estar constituidos más que por peróxido de ázoe. Pueden ser fijados por medio de una niebla de solución de bicarbonato alcalino, según la reacción:



reacción que es más exotérmica que la que se obtiene con el carbonato neutro.

105. En realidad se utiliza una solución de carbonato de sodio, pero los gases a tratar son bastante ricos en gas carbónico para transformar en bicarbonato las menudas cantidades de carbonato de sodio empleadas.

110. Este tratamiento alcalino puede ser efectuado solamente de una manera intermitente, para precaverse contra los inconvenientes de las desigualdades del régimen de la fabricación. La totalidad de los ácidos nitrosos recuperados vuelve a entrar de nuevo en el ciclo de la fabricación.

115. El dibujo que se acompaña representa, a título de ejemplo, una de las formas de ejecución de un dispositivo adecuado a la realización del procedimiento objeto del invento.

La Fig. 1 es un alzado de dicho dispositivo, con corte axial parcial.

120. La Fig. 2 es una vista de plano de la parte

inferior del dispositivo, con semi-sección horizontal a la derecha.

125. Tal como está representada, la instalación comprende dos tambores sobrepuestos. El tambor inferior está constituido por dos cuerpos cilíndricos verticales a, b, que están dispuestos concéntricamente. El cuerpo b forma una campana alrededor del cuerpo a que vá abierto por su parte superior. En el espacio anular que media entre los cuerpos a y b hay un tabique filtrante continuo formado por dos tabiques concéntricos perforados c, c' que aprisionan entre ellos un apilado c'' de una materia inatacable por el ácido sulfúrico, (como el cuarzo, por ejemplo). El espesor medio de los elementos de este apilado es del orden de un centímetro.
130. En lo alto del cuerpo cilíndrico interno a hay un pulverizador d que reduce al estado de niebla el ácido sulfúrico desnitrado a 60º- 62º Bé procedente del depósito o cuba e.
135. Los gases llegan tangencialmente a la base de a por f y escapan tangencialmente por g en la base de b. Por virtud de esta disposición, los gases se elevan describiendo una espiral o hélice a través de la nieblina de ácido que llena a, vuelven a bajar a b de la misma manera limpiándose de las vesículas ácidas arrastradas, al
140. atravesar el tabique poroso c, c'.
145. El ácido nitroso sale de la base a y de b por los tubos h, h', resumiéndose o reuniéndose en una cuba o tanque i del cual es elevado o trasegado por una bomba j al depósito k desde donde pasa al "glover" para dejar en él el nitrógeno .
150. El tambor superior está constituido sencillamente por un cuerpo cilíndrico l. En la parte alta de este cuerpo vá dispuesto un pulverizador m que reduce al estado de niebla la solución alcalina procedente de la cuba n. Los
155. gases, tratados en el tambor inferior, llegan tangencialmente



a la base del tambor superior en q y salen ta mente de éste hacia su cúspide, por p.

La solución alcalina de lavado, que se recoge en el fondo de l, es aspirada de nuevo por la bomba q que la devuelve a la cuba n. El cuerpo cilíndrico l tiene un tubo de rebosamiento o aliviadero r que se derrama por g en el tambor inferior.

Obsérvese que la división del ácido de desnitración podría obtenerse de distinto modo que por pulverización.

160. Podría, por ejemplo, realizarse, llegado el caso, desparramando el ácido sobre una materia granulosa repartida en forma de capa relativamente delgada sobre una superficie extensa.

165. Por ejemplo, en el tambor inferior de la Fig. 1, se podrá colocar una rampa circular que permitiese derramar el ácido sulfúrico en la parte alta de la pantalla anular q''. Se podría entonces impedir una interrupción en la pulverización del ácido, haciendo llegar ácido al vértice de q''. De esta manera la desnitración podría conseguirse sin interrupción.

#### N O T A.

Habiendo ya descrito ampliamente la naturaleza de mi invento, así como la manera de llevarlo a cabo en la práctica, debo hacer constar que las disposiciones anteriormente descritas son susceptibles de ligeras modificaciones de detalle, sin que se altere el principio fundamental del invento, y lo que constituye su esencia y por lo que solicito patente de invención por veinte años en España es por: "Un procedimiento perfeccionado para la recuperación de los óxidos de azoe en la fabricación del ácido sulfúrico"; caracterizándose por lo siguiente:

180. 1º.=Por un procedimiento para suprimir la pérdida química de azufre, a la vez que se asegura la desnitración materialmente perfecta de los gases residuarios de las

185.

190.



195. cámaras de plomo por tratamiento sulfúrico, en el cual tratamiento los gases/<sup>no</sup>son sometidos a la acción del ácido sulfúrico sino después de haber alcanzado el grado de oxidación correspondiente a la presencia de NO y NO<sup>2</sup> en proporciones equimoleculares, pudiendo entonces ser además acertada la duración del tratamiento sulfúrico a unos 5 o 10 segundos próximamente.

200. 22.- La combinación eventual del lavado sulfúrico con arreglo a la reivindicaciones 1<sup>a</sup> y de un lavado ulterior de gas por medio de la solución de un carbonato o bicarbonato alcalino.

205. 32.- Para la realización del procedimiento que se especifica en la reivindicación 1<sup>a</sup>, el empleo de un dispositivo que se caracteriza por el hecho de que los gases son conducidos tangencialmente a la base de una cuba o depósito donde se pulveriza el ácido sulfúrico al estado de niebla, y pasan de dicha cuba a una envolvente para salir luego tangencialmente por la base de esta última.

210. 42.- En el dispositivo con arreglo a la reivindicación 3<sup>a</sup> la interposición de una pantalla anular hecha de materia granulada entre la cuba y su envolvente.

215. "Un procedimiento perfeccionado para la recuperación de los óxidos de azoe en la fabricación del ácido sulfúrico"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en el dibujo que se acompaña.

Esta memoria consta de siete hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 21 de Abril de 1930.

HENRI NICOLAS MARIE CORBILLÉ.

P.F.

113762

Fig. 1.

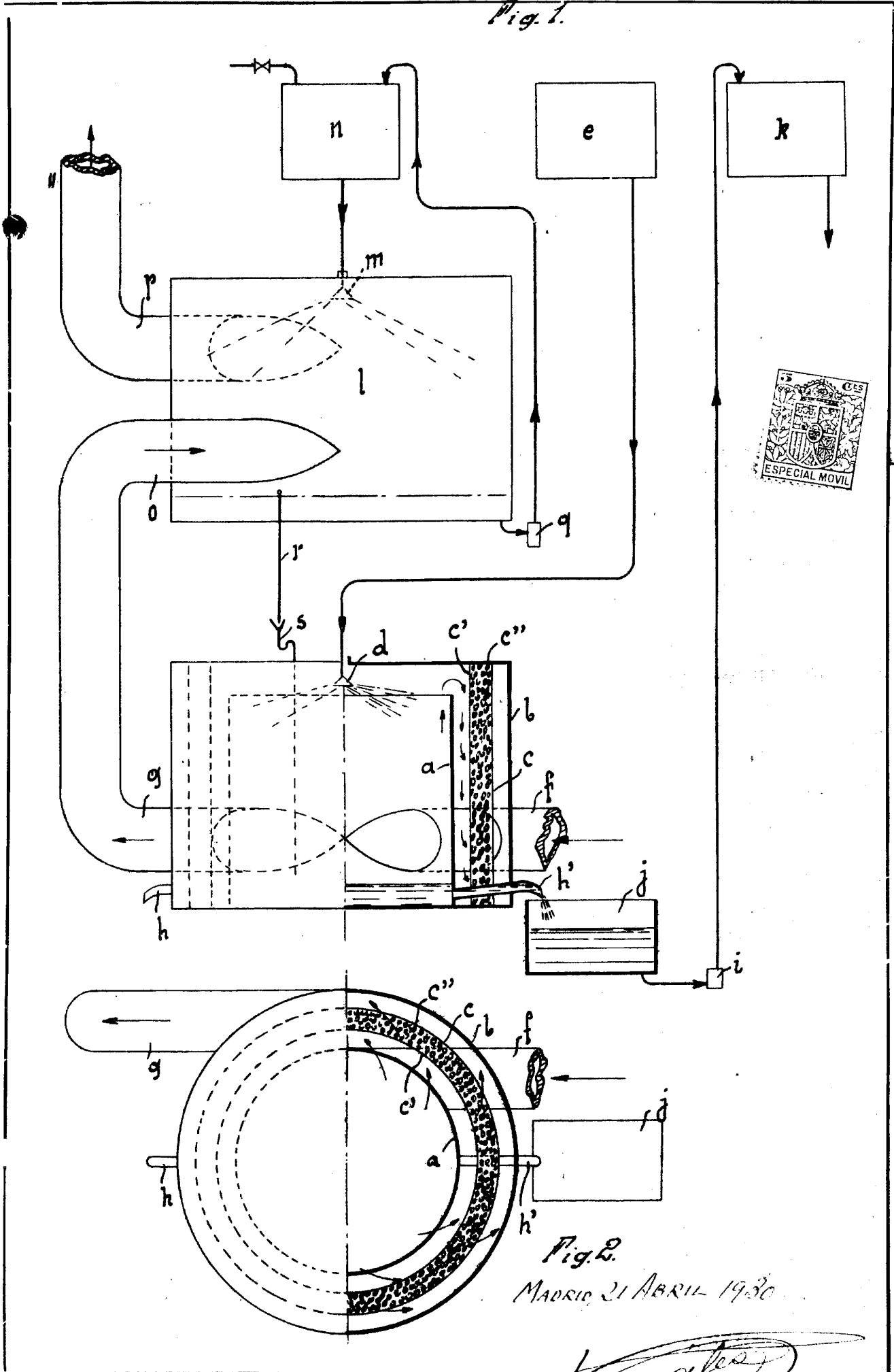


Fig. 2.

MADRID 21 ABRIL 1930

*[Handwritten signature]*