



192916

192916

PATENTE DE INVENCION

por "Procedimiento para la fabricación de ácido sulfúrico".

a favor de Don Francisco SALSAS SERRA, de nacionalidad española, domiciliado en París XVI^o (Francia), 116, rue de la Faisanderie.

5

MEMORIA DESCRIPTIVA

La fabricación de ácido sulfúrico partiendo de gases que contengan anhídrido sulfuroso, se logra por medios diferentes que pueden clasificarse en dos grandes procedimientos.

10

a) oxidación del anhídrido sulfuroso SO_2 gracias a la acción intermediaria de óxidos de nitrógeno.

b) oxidación del anhídrido sulfuroso SO_2 gracias a la



192916

acción de masas catalíticas.

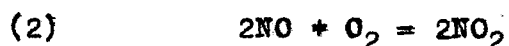
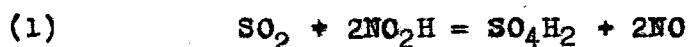
El primero de estos procedimientos, en cuya realización clásica intervienen los aparatos de cámara de plomo, ha sido objeto durante los últimos años de perfeccionamientos considerables que han dado por resultado acrecentar la velocidad media de las reacciones, que se desarrollan ahora aproximadamente en un volumen veinte veces más reducido que con los antiguos aparatos.

El segundo procedimiento llamado de contacto, ha sido objeto de perfeccionamientos notables: las masas catalíticas de platino han sido reemplazadas por masas tan activas, más resistentes y menos costosas, y la purificación de los gases y la absorción del anhídrido sulfuroso han sido simplificadas.

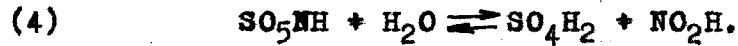
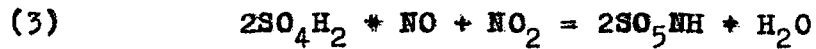
Sin embargo, cada uno de esos procedimientos, aún presentando inconvenientes y limitaciones susceptibles de mejoramiento, tienen su eficaz aplicación solamente durante una parte del proceso de transformación del SO_2 en ácido sulfúrico.

Los procedimientos más modernos de fabricación de ácido sulfúrico, gracias a la acción intermediaria de los óxidos de nitrógeno, están basados en la predominancia de la oxidación del SO_2 en fase líquida, la cual es favorecida por una circulación muy intensa de ácido sulfúrico conteniendo proporciones bastante elevadas de ácido nitrosulfúrico y de ácido nitroso.

Las reacciones que tienen lugar en estos procedimientos pueden expresarse de la siguiente manera:



192916



La reacción (1) es la reacción de oxidación del SO_2 en fase líquida. El ácido en circulación, con el cual los gases están en contacto más o menos íntimo, absorbe el SO_2 y desprende NO . Este se oxida en fase gaseosa gracias al oxígeno que contiene el gas (según la reacción 2), y se transforma en NO_2 . Seguidamente, el ácido circulante absorbe la proporción equimolecular de $\text{NO} + \text{NO}_2$ bajo la forma de ácido nitrosilsulfúrico (reacción 3), el cual se disocia parcialmente en ácido sulfúrico y ácido nitroso (reacción 4).

La velocidad de la reacción de oxidación del SO_2 (1) es regulada por la disociación del ácido nitrosilsulfúrico (reacción 4), por ser el ácido nitroso que se produce en esa disociación el que gracias a su gran inestabilidad, oxida rápidamente el SO_2 .

Los procedimientos intensivos más importantes, basados en estos principios, se diferencian entre sí por el hecho de emplear ácidos de circulación que son la base de la reacción (1), donde la disociación (4) es más o menos intensa, estando ésta favorecida por la dilución o la elevación de temperatura del ácido.

De esta manera, el procedimiento PETERSEN, por ejemplo, permite lograr una gran velocidad de oxidación del SO_2 empleando en la torre de reacción, donde la oxidación del SO_2 es prácticamente terminada, un ácido cuya composición es de 72 % de SO_4H_2 y 3 % de N_2O_3 , saliendo de la torre este ácido a una temperatura alrededor de 90°C . y con una nitrosidad bastante inferior a la del ácido introducido. En cambio, el procedimiento KACHKAROFF emplea un ácido de circula

192916



ción cuya composición aproximada es: 76 % de SO_4H_2 y 6 % de N_2O_3 , saliendo éste ácido de la torre de cabeza donde la oxidación del SO_2 no está todavía terminada, con una nitrosidad casi igual a la del ácido introducido y a una temperatura de 60° C. poco más o menos.

El inconveniente del procedimiento PETERSEN, está en que la desnitración parcial del ácido, libera o desprende una masa enorme de óxidos de nitrógeno poco oxidados, que es preciso absorber más tarde en el ácido sulfúrico. En estas condiciones, la reducción de volumen de la torre de producción es ampliamente contrarrestada por el volumen necesario para la recuperación de los óxidos de nitrógeno. Por otra parte, la presencia simultánea en fase gaseosa de óxidos de nitrógeno, anhídrido sulfuroso SO_2 , oxígeno y vapor de agua, dá lugar a la formación que puede ser muy importante, de ácido sulfúrico en estado vexicular, producido por la reacción normal de oxidación del SO_2 en fase gaseosa:



Esta reacción, que es la inicial de formación del ácido sulfúrico en las cámaras de plomo, dá lugar, si no puede retenerse completamente las vexículas de ácido, a pérdidas que pueden ser sensibles, con los gases evacuados hacia el exterior. En las cámaras de plomo, donde los gases circulan muy lentamente, esas vexículas tienen tiempo de crecer o engrandecerse, por reacción en fase líquida y por contacto, y la pérdida en la salida es mu débil; pero en los aparatos de marcha intensiva, esta pérdida aumenta en función de la concentración de los óxidos de nitrógeno de la fase gaseosa, de la proporción de oxígeno y de vapor



192916

de agua, y de la velocidad media de los gases.

Esos inconvenientes no se encuentran en el procedimiento KACHKAROFF en el que tiene lugar lo que se llama la absorción simultánea del SO_2 y de los óxidos de nitrógeno, pues la mayor parte de éstos, desprendidos de la reacción (1), son rápidamente reabsorbidos por el ácido de circulación, cuya tensión nitrosa es bastante más débil que en la cabeza del procedimiento PETERSEN; la fuerte concentración de NO en la fase límite permite la sexqui-oxidación necesaria a la absorción por el ácido (reacción 2 y 3).

No obstante, la débil tensión nitrosa del ácido en cola del aparato, retarda bastante la oxidación final del SO_2 , y ha sido preciso en la puesta a punto industrial de este procedimiento, aumentar ligeramente la tensión nitrosa para oxidar más completamente el SO_2 residuario, lo cual ha dado lugar a la falta de retención en el aparato de absorción simultánea, de una cierta cantidad de óxidos de nitrógeno que se recuperan en una torre de género Gay-Lussac, que sirve al mismo tiempo de filtro para el ácido vexicular producido.

De esta forma se llega practicamente a encontrar la marcha más favorable del aparato, en la cual el rendimiento de producción de ácido sulfúrico es bastante bueno, sin que la pérdida de óxidos de nitrógeno sea exagerada, pero se comprende facilmente que, si se quiere llevar al extremo la oxidación del SO_2 , la pérdida de productos nitrosos sería mayor y el rendimiento de producción probablemente no aumentaría a causa de una mayor pérdida de ácido vexicular.



192916

En el procedimiento de oxidación del SO_2 por la acción de masas catalíticas (procedimiento de contacto) el rendimiento de oxidación del SO_2 no es casi nunca superior a 96-97 %. Esto es debido al hecho de que la velocidad de reacción disminuye considerablemente durante la transformación del SO_2 en SO_3 , consecuencia no solamente de la disminución de concentración del SO_2 , sino también a la existencia (al régimen de temperaturas propias de la catálisis industrial) de la reacción inversa de descomposición del SO_3 formado.



Tanto es así, que para pasar de un rendimiento de 97 % a un rendimiento de 98 %, es preciso aumentar la cantidad de masa catalítica o el tiempo de contacto equivalente, alrededor de un 80 %; todo aumento superior de rendimiento sería todavía bastante más costoso.

Por otra parte, para mantener la marcha de la catálisis en buenas condiciones, precisa purificar y secar los gases cuidadosamente, y seguidamente recalentar esos gases en recuperadores gracias al calor de los gases salientes de la catálisis, lo cual comporta un conjunto de aparatos y de mantenimientos que complican el procedimiento y gravan los gastos de fabricación. Contrariamente, si se quieren simplificar esas operaciones efectuando una purificación y un secado de los gases, menos intensamente, lo cual es posible gracias al empleo de masas más resistentes, se provoca, a partir del punto de vacío, la formación de ácido vexicular, que produce condensaciones de ácido en los recuperadores y refrigerantes de gas, dando lugar a una pérdida, que puede ser bastante sensible, de vexículas de ácido



192916

con los gases evacuados a la atmósfera.

En relación con estos procedimientos conocidos, la invención se refiere a un procedimiento de fabricación del ácido sulfúrico a partir de gas conteniendo anhídrido sulfuroso, caracterizándose por el hecho de que el anhídrido sulfuroso de partida es sometido a una oxidación catalítica parcial, siendo el anhídrido sulfúrico formado, inmediatamente absorbido para formar ácido con 98-100 % de SO_4H_2 , y eventualmente óleum, y en el hecho de que el anhídrido sulfuroso no transformado por la oxidación catalítica es puesto en reacción en fase líquida con un ácido bastante concentrado en SO_4H_2 y óxido de nitrógeno (N_2O_3) de débil tensión nitrosa, lo cual permite velocidades de reacción y rendimiento más elevados, con aparatos sencillos y gastos de fabricación disminuídos.

Según un modo de realización, los gases calientes que salen de la catálisis son llevados al contacto con ácido sulfúrico a 98 % convenientemente enfriado, lo cual asegura la absorción del anhídrido sulfúrico evitando la formación de ácido vexicular y las pérdidas resultantes.

De acuerdo con otra característica de la invención, el anhídrido sulfuroso que queda después de la oxidación catalítica y la reacción sobre el ácido sulfúrico concentrado, es oxidado por un ácido sulfúrico menos concentrado, de tensión nitrosa suficiente para completar la oxidación a una temperatura bastante baja para evitar la destrucción, lo cual asegura una transformación rápida de las últimas porciones de anhídrido sulfuroso.

La invención se refiere también a un procedimiento según los párrafos precedentes, caracterizado por el he-

192916



cho de que el ácido sulfúrico preparado en presencia de los
óxidos de nitrógeno es sometido a una desnitración, mientras
que los óxidos de nitrógeno residuarios, son recuperados, de
tal manera que el ácido circulante en la torre de recupera-
5 ción de los óxidos de nitrógeno, sea más concentrado que el
ácido que sale de la torre de desnitración, lo cual permite
obtener una recuperación lo más completa posible, de los
óxidos de nitrógeno.

Con arreglo a un sistema de realización del párra-
fo anterior, la desnitración es efectuada en presencia de
10 gases que han sucesivamente atravesado las zonas de oxida-
ción catalítica y de absorción del anhídrido sulfúrico, lo
cual permite obtener la mayor parte de la producción en es-
tado de óleum a 20-25 %; estando el resto de la producción
15 constituido por ácido diluido.

Según otro modo de realización, la desnitración
es efectuada en presencia de gas sulfuroso más concentrado
y caliente proviniendo directamente de los hornos de pro-
ducción de SO_2 , lo cual permite obtener la totalidad de la
20 producción, el estado de ácido sulfúrico a 98-100 %.

La invención se extiende a los procedimientos ex-
puestos, cualesquiera que sean los aparatos utilizados, de-
terminando éstos una instalación caracterizada por compran-
der, montados en serie, de una parte una cámara de contacto
25 a catálisis parciales seguida inmediatamente de torres de
absorción y, eventualmente, de producción de óleum, y de
otra parte, torres de reacción en fase líquida en presencia
de óxidos de nitrógeno, de lo cual resulta una instalación
muy sencilla para la producción de ácido sulfúrico.

30 Según un modo de realización del párrafo precedente

192916



las cámaras de reacción en fase líquida están construídas con planchas de acero, lo cual dá lugar a una economía en los gastos de instalación y a una mejor transmisión de calor, sin recurrir a una refrigeración del ácido circulante.

5 Otras características y ventajas de la invención se manifestarán en el desarrollo de la descripción detallada siguiente:

10 El procedimiento objeto de la presente invención utiliza la combinación de la oxidación por catalisis y la oxidación por los óxidos de nitrógeno, empleándose cada una de ellas en el período de oxidación del SO₂ en que ellas son más ventajosas. Este nuevo procedimiento comprende tambien características completamente distintas de los otros procedimientos conocidos, referente no solamente a la original
15 manera de conducir las reacciones que entran en juego, sino que tambien a los aparatos puestos en servicio.

Este procedimiento, en su conjunto, está constituido por varios períodos claramente distintos.

- a) oxidación catalítica parcial.
- 20 b) oxidación rápida del SO₂ restante
- c) oxidación complementaria
- d) desnitración del ácido y recuperación de los óxidos de nitrógeno
- a) oxidación catalítica parcial, hasta 50-80 % por
25 ejemplo, del SO₂, y absorción inmediata del SO₃ formado, a fin de obtener ácido sulfúrico a 98-100 %, y eventualmente óleum.

Las ventajas que de ello derivan son las siguientes:

30 La oxidación catalítica parcial permite utilizar



192916

5 masas menos activas y más resistentes; es decir que emplean
 do un volúmen de masa catalítica inferior al volumen emplea
 do en la catalisis clásica (del órden de 20 a 100 veces me-
 nor), no hay necesidad de purificar ni de secar el gas, sien
 do suficiente una simple separación de polvo a temperatura
 elevada. Entrando calientes los gases en la cámara de con
 tacto, el balance térmico es completamente favorable, igual
 mente con un débil rendimiento de conversión, lo que no es
 del caso, si se parte de gases fríos previa depuración y
 10 secado en donde precisa que el rendimiento sea bastante ele
 vado para no tener necesidad de recalentar el gas, con un
 aportamiento exterior de calorías.

La absorción inmediata del SO_3 formado, es decir,
 la introducción directa de gases calientes saliendo de la
 15 catálisis, en la torre de absorción del SO_3 , en contacto
 con el ácido a 98 % convenientemente enfriado, impide la
 formación de ácido vexicular, puesto que el vapor de agua
 y el anhídrido sulfúrico se encuentran en íntimo contacto
 con un absorbente muy ávido, mucho antes que la temperatura
 20 de los gases llegue al punto de rocío.

b) oxidación rápida de la mayor parte de SO_2 que
 queda después de la catálisis, por reacción en fase líquida
 con un ácido sulfúrico bastante concentrado en SO_4H_2 y
 N_2O_3 y relativamente frío cuya tensión nitrosa sea débil,
 25 por ejemplo un ácido de 74-78 % de SO_4H_2 y 4-8 % de N_2O_3 a
 una temperatura que no pase de 60°C . es decir, se limita el
 empleo de la técnica del procedimiento KACHKAROFF únicamen-
 te en el período central del proceso, allí donde, de una ma
 nera practicamente completa, es posible realizar la absor-
 30 ción simultanea del anhídrido sulfuroso y de los óxidos de



192916

nitrógeno, lo cual impide la desnitración del ácido, y en consecuencia, la reacción de oxidación del SO_2 en fase gaseosa que dá lugar a la formación del ácido vexicular.

Por otra parte, el empleo como base de reacción de un ácido sulfúrico bastante concentrado en SO_4H_2 y N_2O_3 pero de débil tensión nitrosa, tiene la ventaja de permitir el empleo del acero y de la fundición en lugar de plomo y de ferrosilicio en la construcción de los aparatos. Especialmente, las cámaras de reacción pueden ser construídas con plancha de acero ordinario, sosteniéndose sin armadura o maderaje dispuestas sobre el suelo, un simple zócalo o sobre una plataforma. La economía que resulta sobre el precio de instalación es considerable y el valor elevado del coeficiente de intercambio térmico del ácido, permite la fácil eliminación de las calorías producidas por la reacción no obstante la enorme disminución de volumen de estos aparatos con respecto a las cámaras de plomo. Calculando la sección de las cámaras en función del gasto de gas y de la superficie de las paredes en relación con las calorías a eliminar, es posible prescindir de toda refrigeración suplementaria del ácido en circulación, de lo que resulta una gran economía en el coste de fabricación.

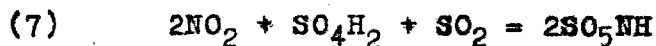
c) oxidación practicamente total del SO_2 que queda después de la operación b), por reacción en fase líquida con un ácido sulfúrico menos concentrado en SO_4H_2 y de una tensión nitrosa suficiente para completar dicha oxidación, pero a una temperatura bastante baja para evitar toda desnitración, por ejemplo un ácido de 70-72 % de SO_4H_2 y 2-3 % de N_2O_3 a una temperatura que no pase de 50°C .

La velocidad de oxidación del SO_2 en este último

192916



período es sensiblemente aumentada gracias a la preponde-
 rancia de NO_2 debida a la dilución del ácido que permite
 una disociación más avanzada del ácido nitrosilsulfúrico
 (reacción 4); las últimas porciones de SO_2 se transforman
 5 rápidamente en ácido sulfúrico, sin que el ácido se desni-
 tre pues éste contiene NO_2 libre que se combina con el SO_2
 según la reacción.



Operando de esta manera, se limita unicamente el
 10 empleo del ácido más diluído necesario para la oxidación
 de las últimas porciones de SO_2 , en una pequeña parte de
 los aparatos, de donde resulta una economía de volúmen
 puesto que la velocidad de oxidación final es aumentada
 (ventaja sobre el procedimiento KACHKAROFF), siendo de
 15 otra parte despreciable la formación de ácido vexicular
 (ventaja sobre el procedimiento PETERSEN).

Los óxidos de nitrógeno que quedan en los gases
 se recuperan de una manera practivamente total como se ha
 indicado antes.

20 d) desnitración del ácido producido, mediante apa-
 ratos del género torre de Glover situados antes de la oxida-
 ción citada en b), y recuperación de los óxidos de nitróge-
 no residuarios después de la oxidación citada en c), median-
 te aparatos del género torre de Gay-Lussac, pero siguiendo
 25 un régimen distinto del procedimiento clásico, o sea, estan-
 do el ácido que sale del Glover más diluído que el que cir-
 cula en el Gay-Lussac.

Es necesario, en efecto, desnitrary el ácido produ-
 cido en las operaciones b) y c) antes de ser retirado del
 30 aparato, o introducirlo total o parcialmente en el aparato



192916

de absorción del SO_3 , y por el hecho de la catálisis parcial, no se dispone de gases tan concentrados en SO_2 y tan calientes como los que entran en una torre de Glover directamente provenientes de los hornos de pirita, blenda o azufre.

Esta desnitración puede lograrse de dos maneras distintas, según las proporciones de ácido más o menos concentrado que se quiera obtener. Así: si la totalidad de gases sulfurosos pasa por la catálisis parcial, saldrá de la torre de desnitración que sigue a la absorción de SO_3 entre a) y b), un ácido completamente desnitrado en el que la concentración estará comprendida entre 53 y 59°B° según el grado de oxidación catalítica y la concentración inicial de los gases en SO_2 . Una parte de esos gases podrá, si se quiere, entrar en la fabricación de ácido concentrado a partir del SO_3 , por dar ácido monohidratado u óleum 20-25 %, siendo el resto retirado del aparato en forma de ácido diluido.

La segunda manera de operar consiste en derivar en la salida de los hornos, una parte de gases sulfurosos calientes, que serán utilizados para desnitrar el ácido, cuya concentración estará comprendida entre 59 y 65°B° . Podrá entonces introducirse la totalidad del ácido desnitrado en la absorción SO_3 y obtener toda la producción en ácido 98-100 % en SO_4H_2 .

Si se dispone la desnitración en serie con la catálisis, es posible obtener la mayor parte de la producción bajo la forma más concentrada - óleum 20-25 % - pero los gases húmedos que salen de la torre de desnitración, no pueden entrar directamente en los aparatos de plancha de acero



192916

ordinario; precisa que la primera cámara o el primer sector del procedimiento KACHKAROFF, sea por ejemplo de piedra "volvic" o de briquetas anti-ácidas, o de plancha de acero dulce protegido por un revestimiento, o de plancha de acero inoxidable.

Contrariamente, la desnitración en paralelo con la catálisis, aún produciendo gases húmedos, éstos se mezclan con los gases que salen de la absorción de SO_3 que son secos, y la proporción media en vapor de agua queda débil, lo cual permite la introducción directa de estos gases en las cámaras de acero ordinario. Esta manera de proceder parece más ventajosa cuando no se desea obtener óleum y sí solamente ácido al 98-100 %.

En lo que respecta a la función del Gay-Lussac, la posibilidad de producir ácido muy concentrado, permite independizar completamente la desnitración de la recuperación final en los óxidos de nitrógeno.

Se puede, en efecto, mantener en circulación en la torre de Gay-Lussac un ácido tan concentrado como se desee. añadiendo al ácido desnitrado que es enviado a dicha torre, un cierto volumen de ácido a 98 %. Es posible entonces que salga del Glover un ácido desnitrado a menos de 60° Bé, por ejemplo, mientras que el ácido en circulación en el Gay-Lussac es mantenido a una concentración bastante más elevada, pudiendo llegar hasta 65° Bé, lo que permite retener al máximo los óxidos de nitrógeno.

Facilitaré el darse cuenta de todas las características del procedimiento objeto de la presente invención, así como de los aparatos puestos en servicio, los dos ejemplos siguientes, descritos a título indicativo pero no limi



tativo, refiriéndose a los dibujos adjuntos, en los cuales la Fig. 1, esquematiza una instalación para la puesta en marcha del ejemplo nº 1, y la Fig. 2, una instalación para la puesta en marcha del ejemplo nº 2.

5 Ejemplo nº 1

Producción de 30 Ton. de SO_4H_2 en 24 horas, de las cuales 20 Ton. lo son en óleum 20 %, y 10 Ton. en ácido sulfúrico a 70 %.

Se vé en el esquema nº 1, como los gases sulfurosos después de la eliminación del polvo, entran por F en la cámara de contacto a catálisis parcial -1- en donde tiene lugar la conversión del 75 % de SO_2 en SO_3 , después de lo cual los gases son introducidos directamente por f_2 en la torre de piedra Volvic -2- donde los gases entran en contacto íntimo con ácido sulfúrico de 98 % en SO_4H_2 , finalmente pulverizado y convenientemente enfriado. Esta torre de absorción está vacía, siendo preferible, cuando se trata de fenómenos de absorción o de enfriamiento de gases, utilizar este sistema de contacto entre gases y líquidos, al de una torre prevista de un relleno apropiado, que por otro lado puede ser utilizada ventajosamente para los fenómenos de desgasado es decir cuando es necesario apurar la acción sobre el líquido, por ejemplo para desnitrar el ácido o para concentrarlo. En el primer caso se prolonga el paso de los gases en la torre en que son puestos en contacto con un gran volumen de ácido finamente pulverizado, en gran parte circulando en circuito cerrado; en el segundo caso se prolonga el paso de líquido, cuyo volumen de circulación es limitado al volumen a tratar.

30 Los gases, en la torre -2- se enfrían pasando



192916

aproximadamente de 500° C. a 150° C. y una parte del SO_3 es absorbida, saliendo de la torre un ácido de contenido aproximado de 100 % de SO_4H_2 . Seguidamente los gases entran por -f₃- en la torre -3-, semejante a la precedente pero rellena de anillos de Raschig (por ejemplo). Esta torre es alimentada por una parte del ácido que sale de la torre -2-, hasta el volumen necesario para que éste ácido pueda salir al estado de óleum 20 %. Debido al contenido en SO_3 de éste ácido y su temperatura, que puede ser bastante elevada, los gases que salen por -f₄- contienen, todavía, a la entrada de la torre -4- una proporción importante de SO_3 , el cual es absorbido completamente en esta última torre (que es de acero ordinario, sin revestimiento y vacía) gracias al contacto íntimo de los gases con el ácido a 98 % enfriado y circulando en gran parte en un circuito cerrado.

El acoplamiento de las torres -2-, -3- y -4- reemplaza la disposición utilizada corrientemente en la salida de la cámara de catalisis, es decir: recuperador, refrigerante del gas, producción de óleum y absorbedor final. Aquí los gases entran suficientemente calientes en la cámara de contacto, sin necesidad de recuperador, y la refrigeración de los gases se realiza más ventajosamente por contacto con un líquido, lo cual dificulta la formación de ácido vexicular y la condensación de ácido sobre las superficies metálicas.

Los gases que salen de la torre -4- entran por -f₅- en la torre -5- donde tiene lugar la desnitración del ácido producido en las partes del sistema que siguen a esta torre. Debido a que la concentración del SO_2 es bastan



192916

te débil - 2 a 2 $\frac{1}{2}$ % máximo en el caso de combustión de piritita - el ácido desnitrado es bastante diluido (70 % de SO_4H_2). Una parte de este ácido (10 Ton de SO_4H_2 por día) es retirada como producción; la otra parte vuelve a entrar en el circuito como veremos luego. La torre -5- es de plomo sin revestimiento y rellena con material apropiado, para lograr la completa desnitración del volumen de ácido que recibe.

La oxidación de la mayor parte de los gases sulfurosos que salen de la torre -5- por -f6- se realiza en las torres -61- 62- 63- 64- que son de plancha de acero ordinario y están vacías; solamente la primera de estas torres es preferible que esté protegida por un ligero revestimiento de anti-ácido, o que esté construida de acero inoxidable, a causa de la reacción más intensa y la proporción más elevada en vapor de agua de la mezcla gaseosa. Estas torres son intensamente rociadas por un ácido muy rico en óxidos de nitrógeno pero de una tensión nitrosa bastante débil, como ha sido expuesto anteriormente.

El SO_2 restante es oxidado de una manera prácticamente completa en la torre de plomo -7-, donde los gases que entran por -f- están en contacto con un ácido menos nitroso pero más diluido y donde el ácido nitrosulfúrico es casi completamente disociado, lo que facilita la reacción de formación del ácido sulfúrico. Las torres -61-62-63-64 y -7- están vacías y los gases están en contacto íntimo con el ácido finamente pulverizado; los fenómenos de absorción simultánea de SO_2 y los óxidos de nitrógeno, son así grandemente facilitados.

Finalmente, los gases después de haber pasado



- 18 -

192916

por el ventilador -V-, entran por $-f_8-$ en la torre de Gay-Lussac -8- en la que tiene lugar la recuperación prácticamente completa de los óxidos de nitrógeno residuarios. Esta torre es rellena como de costumbre, lo que facilita la condensación de la niebla de ácido vexivular que quedaría todavía en el gas que entra en ésta última torre.

La circulación de los ácidos así como la introducción de agua, está claramente indicado en el esquema; precisa solo remar^{car} que la concentración del ácido circulante en el Gay-Lussac -8- es mantenida a 60° Bé. minimum, por el hecho de que el volumen de ácido que reemplaza al enviado a la desnitración, es producido por una mezcla de ácido desnitrado - a 70° - y de ácido a 98 %.

Ejemplo nº 2

Producción de 60 Ton. de SO_4H_2 en 24 horas, de ácido a 98 %.

En el esquema II, puede verse que solo una parte de gas sulfuroso, por ejemplo la mitad del volumen total, entra por $-f_1-$ después de despolvado en la cámara de catálisis parcial, a la cual sigue una sola torre de absorción SO_3 de piedra "volvic" y vacía, donde gracias a una pulverización de ácido frío, muy intensa y suficientemente fina, tiene lugar la absorción completa del anhídrido sulfúrico contenido en los gases que han entrado por $-f_2-$. La otra parte de los gases pasan por $-f_3-$ y $-f_4-$ en dos torres en serie de piedra volvic y rellenas (torres -3- y -4-); el ácido que se produce es desnitrado en la torre -4- hasta 72 % de SO_4H_2 y luego concentrado hasta 88 % de SO_4H_2 en la torre -3- gracias a su contacto con los gases sulfurosos calientes.

192916



Los gases que salen de las torres -2- y -4- entran por -f₅- en la segunda parte del aparato, enteramente igual a la del esquema 1.

En este segundo ejemplo, toda la producción es obtenida en ácido con 98 % de SO₄H₂, gracias sobre todo, a la posibilidad de concentrar en la torre -3- el ácido desnitrado, lo que permite también mantener en el Gay-Lussac un ácido de concentración más elevada que puede llegar hasta 65° Bé. lo cual facilita la recuperación total de los óxidos de nitrógeno.

Debe entenderse que la invención no se limita a las formas de realización descritas y representadas, que lo han sido solo a modo de ejemplo.

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de invención:

1.º.- Procedimiento para la fabricación de ácido sulfúrico a partir de gases que contengan anhídrido sulfuroso, caracterizado por el hecho de que el anhídrido sulfuroso de partida es sometido a una oxidación catalítica parcial, siendo el anhídrido sulfúrico producido, inmediatamente absorbido para formar ácido de 98-100 % de SO₄H₂ y eventualmente óleum, y de que el anhídrido sulfuroso no transformado por la oxidación catalítica es puesto en reacción en fase líquida con un ácido sulfúrico bastante concentrado en SO₄H₂ y en óxidos de nitrógeno (N₂O₃) de débil tensión ni-



192916

trosa, lo que dá lugar a velocidades de reacción y rendimientos más elevados con una instalación sencilla y menores gastos de fabricación.

5 2º.- Procedimiento según 1) en el caso de partir de gases de los hornos de producción de SO_2 directamente introducidos en la cámara de contacto, después de un simple despolvado en caliente, dando lugar a un balance térmico muy ventajoso.

10 3º.- Procedimiento según 1) y 2) caracterizado por el hecho de que los gases calientes que salen de la catálisis son puestos en contacto con ácido sulfúrico a 98 % convenientemente enfriado, lo cual asegura la absorción del anhídrido sulfúrico evitando al mismo tiempo la formación de ácido vexicular y las pérdidas que de ello resultan.

15 4º.- Procedimiento caracterizado por el hecho de que el ácido sulfúrico puesto en contacto con el anhídrido sulfuroso no transformado por oxidación catalítica, es un ácido de 74-78 % de SO_4H_2 y de 4-8 % de N_2O_3 no pasando de 60° C. su temperatura.

20 5º.- Procedimiento según 1) a 4) caracterizado por el hecho de que el anhídrido sulfuroso que queda después de la oxidación catalítica y la reacción sobre el ácido sulfúrico concentrado, es oxidado por un ácido sulfúrico menos concentrado, de tensión nitrosa suficiente para completar la oxidación a una temperatura bastante baja para evitar la desnitrición, lo que asegura una transformación rápida de las últimas porciones de anhídrido sulfuroso.

25

30 6º.- Procedimiento según 5) en el caso de utilizar para la oxidación de las últimas porciones de anhídrido sulfuroso, un ácido de 70-72 % de SO_4H_2 y 2-3 % de N_2O_3 a



- 3 M

una temperatura de 50° c. o lo más cercano posible a ella.

72.- Procedimiento según 1) a 6) caracterizado por el hecho de que el ácido sulfúrico preparado en presencia de los óxidos de nitrógeno es sometido a una desnitración, mientras que los óxidos residuarios son recuperados, de tal manera que el ácido circulante en la torre de recuperación de los óxidos de nitrógeno, sea más concentrado que el ácido que sale de la torre de desnitración lo cual permite obtener una recuperación lo más completa posible de los óxidos de nitrógeno.

82.- Procedimiento según 7) en el caso que la desnitración sea efectuada en presencia de gases que hayan atravesado sucesivamente las zonas de oxidación catalítica y de absorción del anhídrido sulfúrico, lo que permite obtener la mayor parte de la producción en el estado de óleum a 20=25 % estando el resto de la producción constituido por ácido diluido.

92.- Procedimiento según 7) en el caso en que sea efectuada la desnitración en presencia de gases sulfurosos más concentrados y calientes, proviniendo directamente de los hornos de producción de SO₂, lo que permite obtener la totalidad de la producción en estado de ácido sulfúrico a 98-100 %.

102.- Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 9) y análogos, cuya realización práctica comprende, montados en serie, de una parte, una cámara de contacto (1) para catálisis parcial, inmediatamente seguida de torres de absorción (2) y, eventualmente, de producción de óleum (3), y de otra parte, torres de reacción (6₁, 6₂, 6₃, 6₄) en fase líquida en presencia de óxidos de nitrógeno, lo cual realiza



- 22 -

192916

una instalación muy sencilla para la producción de ácido sulfúrico.

112.- Procedimiento según 10), caracterizado por disponer una torre de desnitración (5) montada en serie en cabeza de las torres de reacción (6) en fase líquida en presencia de 5 óxidos de nitrógeno, lo que permite una gran producción de óleum acompañada de una producción de ácido diluido.

122.- Procedimiento según 11) con la variante de que la torre de desnitración (4) es montada en paralelo con la cámara de contacto (1) de catálisis parcial sobre la llegada de gases de los hornos de producción de SO_2 , lo que permite la obtención de la totalidad de la producción en el estado de ácido a 98-100 %. 10

132.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores estando construídas con planchas de acero las cámaras de reacción (6) en fase líquida, lo cual representa una economía en los gastos de instalación y mejores transmisiones caloríficas, sin recurrir a una refrigeración del ácido circulante. 15

142.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, llevando un ligero revestimiento anti-ácido la primera de las cámaras (6) de reacción. 20

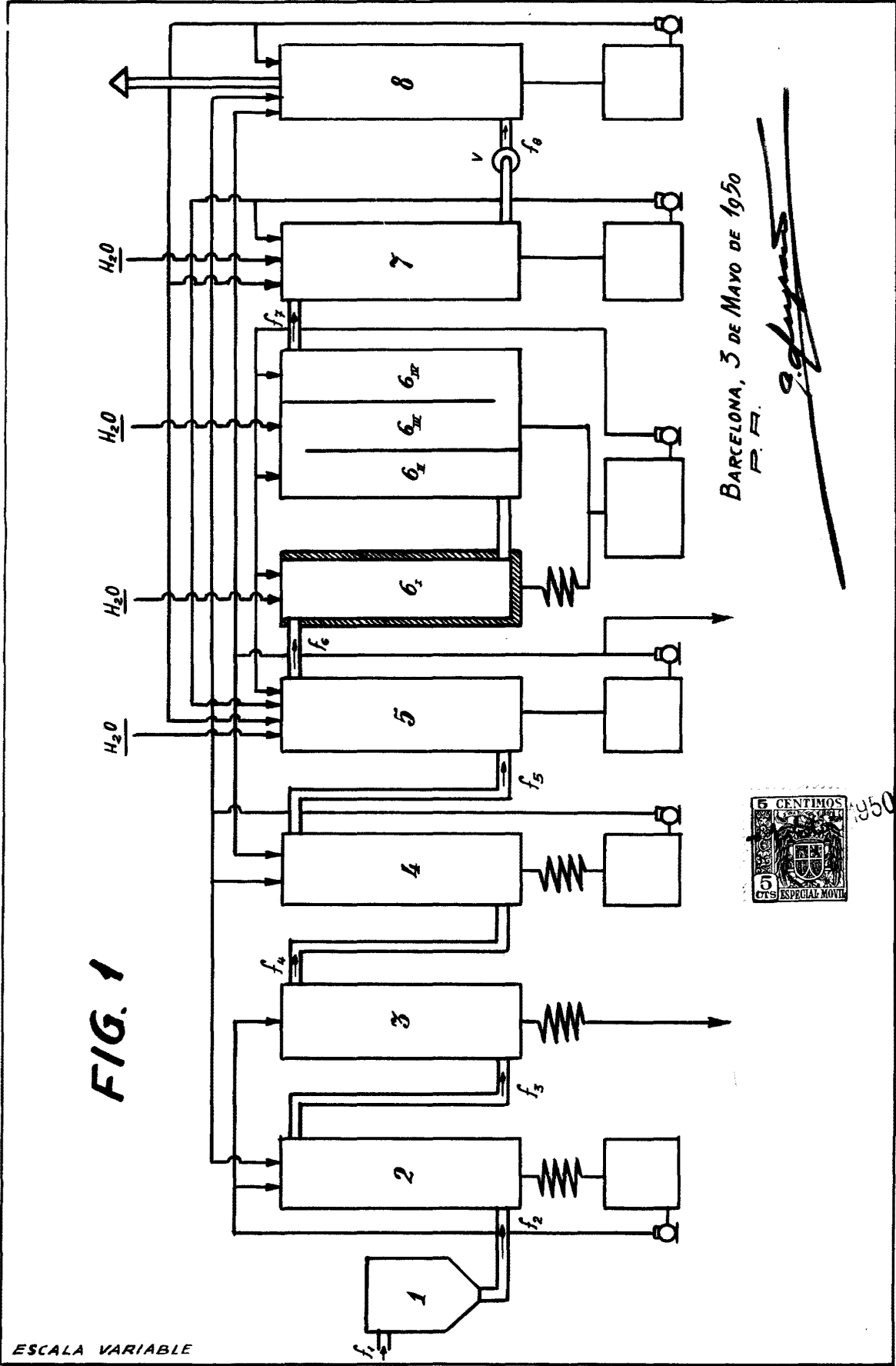
152.- PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ACIDO SULFURICO.

25 Y todo cuanto afecte a la esencialidad de lo mostrado en los adjuntos dibujos y descrito en la presente memoria que consta de veintidos hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Barcelona, 3 mayo 1950

FRANCISCO SALSAS SERRA.

p/a



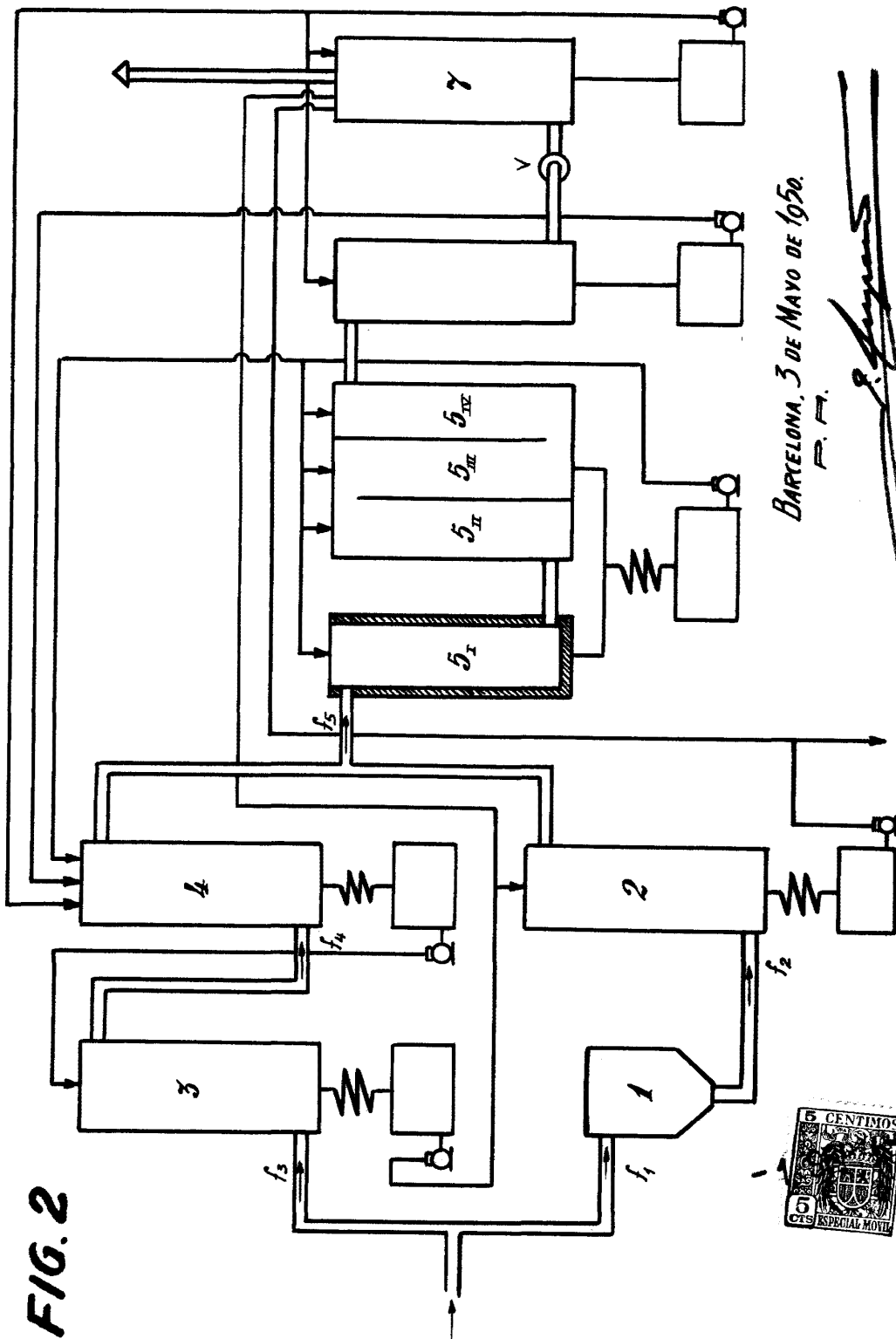
BARCELONA, 3 DE MAYO DE 1950

P. R.

[Handwritten signature]



1950



BARCELONA, 3 DE MAYO DE 1950.

P. F.

[Handwritten signature]

FIG. 2

ESCALA VARIABLE