



198798

19 67 98

PATENTE DE INVENCION

por "Un procedimiento para la fabricación intensiva del ácido sulfúrico".

a favor de Don Francisco SALSAS SERRA, de nacionalidad española, residente en París, Rue de la Faisanderie, nº 116.

=====

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere especialmente a un procedimiento para la fabricación de ácido sulfúrico, que permite producirlo de manera intensiva con ventajas técnicas que se exponen en la descripción que sigue:

En el proceso de formación del ácido sulfúrico, es necesario distinguir tres clases de reacción:

*Papeles 196. 200*  
*en un papel...*



22

En la fase gaseosa:

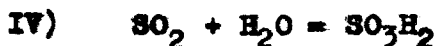
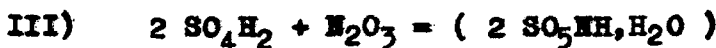


19 6798

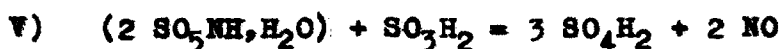


5

En la capa límite { que separa la fase gaseosa de la fase líquida)

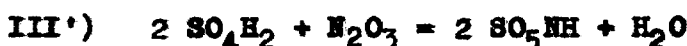


En la fase líquida:



10

Era admitido hasta ahora que el compuesto formado por la absorción de  $N_2O_3$  o de  $NO-NO_2$  por el ácido sulfúrico de cierta densidad, era el ácido nitrosilsulfúrico  $SO_5NH$ , según la reacción:



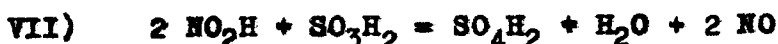
15

pero como este compuesto es muy estable y reacciona difícilmente con el  $SO_2$ , se ha creído que el verdadero oxidante del  $SO_2$  ( o del  $SO_3H_2$  ) era el ácido nitroso  $NO_2H$ , producido por la hidrólisis del  $SO_5NH$ , según la reacción de equilibrio:



20

La reacción de oxidación del  $SO_3H_2$ , sería:



Por lo tanto, el grado de disociación del ácido nitrosilsulfúrico, aparecía como factor predominante determinativo de la velocidad de oxidación del  $SO_2$ .

25

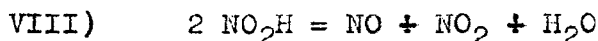
De acuerdo con lo expuesto, ciertos procedimientos conocidos, se basan en poner en contacto íntimo el gas sulfuroso con un ácido de densidad inferior a  $60^\circ B^\circ$  y cuya nitrosidad no pase de 3 % de  $H_2O_3$ . Con tales ácidos, el grado de disociación del ácido nitrosilsulfúrico es muy elevado predominando el ácido nitroso libre, muy inestable,

30

19 67 98



lo cual aumenta considerablemente la tensión nitrosa del ácido. Por consiguiente, la concentración nitrosa de los gases es muy fuerte como se deduce de la fórmula que sigue:



5 Se obtiene pues con estos procedimientos, una gran velocidad de oxidación del  $\text{SO}_2$ , pero la recuperación de los óxidos de nitrógeno, exige en este caso torres de Gay Lussac de un volumen muy grande, lo cual es un notable inconveniente.

10 Si para obtener una mayor velocidad de oxidación (según la reacción V) se aumenta la densidad del ácido sin aumentar correlativamente su nitrosidad, la velocidad de oxidación del  $\text{SO}_2$  disminuye, por lo contrario, muy rápidamente, y aparecen reacciones anormales que dan lugar a pérdidas irreparables de productos nitrosos; el ácido se  
15 vuelve espumoso y puede constatarse en los gases desprendidos, una fuerte proporción de  $\text{N}_2\text{O}$  (óxido nitroso inoxidable).

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de ácido sulfúrico, caracterizado por el hecho de que el ácido circulante en las torres de reacción tiene una composición tal, que a una densidad más elevada corresponde una nitrosidad mayor, manteniéndose aproximadamente constante la proporción total de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ .

25 Según un modo de realización, la proporción total del ácido en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  es constante alrededor de 73 %.

Según otro modo de realización de este procedimiento, el ácido circulante en las torres, es un ácido de densidad al menos igual a  $61^\circ \text{B}^\circ$  y de una nitrosidad al menos igual a 5 % de  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

30 Cuando la nitrosidad crece con la densidad del

pat. 116.215  
com. reg. n.º 42.115

196798



ácido respetando la relación indicada anteriormente, la velocidad de oxidación del  $SO_2$  se mantiene elevada y aumenta progresivamente sin que aparezca una reducción inoxidable de los productos nitrosos.

5 El ácido, aún teniendo un poder oxidante energético, no tiene una tensión nitrosa apreciable, la concentración nitrosa en los gases disminuye rápidamente, y utilizando el procedimiento objeto de la presente invención se produce una absorción simultánea del anhídrido sulfuroso que se  
10 transforma en ácido sulfúrico y de los óxidos de nitrógeno que regeneran al ácido nitrosilsulfúrico.

Bajo el punto de vista técnico, el compuesto activo del ácido circulante en las torres y que posee dichas características, no puede ser el ácido nitroso  $NO_2H$  que se  
15 encuentra en escasa proporción, ni el ácido nitrosilsulfúrico anhidro  $SO_5NH$  que es muy poco oxidante. El compuesto activo predominante es probablemente un compuesto tal como el obtenido según la reacción III, es decir, el ácido nitrosilsulfúrico hidratado ( $2 SO_5NH, H_2O$ ) o el compuesto de  
20 adición equivalente ( $2 SO_4H_2, N_2O_3$ ).

La predominancia de éste compuesto sobre el ácido nitroso  $NO_2H$ , o sobre el ácido nitrosilsulfúrico  $SO_5NH$ , depende de la composición del ácido, y esencialmente de la proporción en agua de la solución de ácido sulfúrico no combinado con los óxidos de nitrógeno, que tiende a mantenerse  
25 constante alrededor de 2 moléculas de  $N_2O$  por molécula de  $SO_4H_2$ .

Por lo tanto, el procedimiento de la presente invención está caracterizado por el hecho de que define la relación entre los valores óptimos de las variables (densidad  
30

19 67 98



y nitrosidad del ácido) por medio de la composición del ácido de circulación que debe ser tal, que la mayor parte de los óxidos de nitrógeno contenidos en éste ácido se encuentren combinados al ácido sulfúrico en una relación de 2 moléculas de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  por 1 molécula de  $\text{NO}_2\text{O}_3$  (composición equivalente a  $(2 \text{SO}_5\text{NH}, \text{H}_2\text{O})$ ), y que la solución de ácido sulfúrico que queda libre contenga aproximadamente 2 moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  por molécula de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ .

Si la proporción en  $\text{H}_2\text{O}$  del ácido es inferior o superior a la de la composición antes definida, dará lugar respectivamente, a la formación de ácido nitrosilsulfúrico  $\text{SO}_5\text{NH}$ , o a la formación de ácido nitroso  $\text{NO}_2\text{H}$ , a expensas del ácido  $(2 \text{SO}_5\text{NH}, \text{H}_2\text{O})$ , lo que alejará en un sentido o en otro las condiciones más favorables a la velocidad de formación del ácido sulfúrico y a la absorción simultánea de óxidos de nitrógeno.

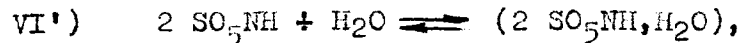
El gráfico de la figura 1 muestra las relaciones lineales existentes entre la proporción total en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (libre o combinado) del ácido y su proporción en  $\text{N}_2\text{O}_3$  obtenidos realizando el procedimiento de la presente invención y correspondiendo a los casos límites de formación exclusivas del ácido nitrosilsulfúrico  $\text{SO}_5\text{NH}$  de una parte o del ácido nitrosilsulfúrico hidratado  $(2 \text{SO}_5\text{NH}, \text{H}_2\text{O})$  de otra. En el caso correspondiente a la formación de éste último compuesto, la recta figurativa pone de manifiesto que la proporción total en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  del ácido, se mantiene alrededor de 73 % de acuerdo con las características del procedimiento objeto de la presente invención.

El espacio comprendido entre las dos rectas, corresponde a la coexistencia de dos compuestos según la reacción



19 67 98

de equilibrio,



esta reacción es influenciada por las variaciones de composición y temperatura del ácido en curso de fabricación, que  
5 no pueden ser rigurosamente constantes, especialmente a causa de la formación de nuevas cantidades de ácido sulfúrico, de la adición de agua líquida, y de la absorción o de la eliminación del vapor de agua. Resulta de ello que para una fabricación dada, las condiciones óptimas prácticas,  
10 se encuentran en la zona más o menos extensa comprendida entre las dos rectas antes mencionadas, ya que en la zona inferior a la composición óptima, hay formación de ácido nitroso el cual, aún en escasa proporción, hace aumentar sensiblemente la tensión nitrosa del ácido; y en la zona  
15 superior a la línea de formación de  $\text{SO}_5\text{NH}$ , la velocidad de oxidación del ácido sulfuroso disminuye rápidamente, con riesgo de reducción inoxidable de los óxidos de nitrógeno.

Por otro lado es preciso tener en cuenta el hecho de que las dos rectas se separan una de otra a medida que  
20 la nitrosidad del ácido aumenta. Resulta de ello que existirá un margen de seguridad mayor asegurando el buen funcionamiento de la fabricación, a partir del momento en que la separación entre las dos líneas sea suficiente, lo cual corresponde en la práctica al empleo de ácido de nitrosidad  
25 al menos igual a 5 % de  $\text{N}_2\text{O}_3$ , y de una densidad mínima de  $61^\circ \text{B}^\circ$ .

Los resultados técnicos obtenidos con un ácido circulante en las torres, cual densidad mínima es de  $61^\circ \text{B}^\circ$  y la nitrosidad de al menos 5 %  $\text{N}_2\text{O}_3$ , están completamente de  
30 acuerdo con las características enunciadas antes: poder

pat 196.795  
SOLERA pag. 127

196798



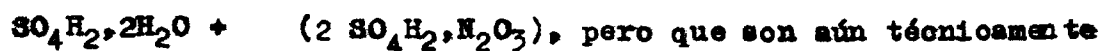
oxidante energético, y tensión nitrosa escasa, a condición de que el aumento de nitrosidad sea correlativa del aumento de densidad del ácido, según las características del procedimiento antes definido.

5                    Gracias a ello, el procedimiento de la invención permite especialmente construir torres de reacción de plancha de acero sin revestimiento puesto que se forma sobre dicha plancha una capa protectora muy delgada, probablemente constituida por un sulfato básico de hierro, insoluble  
10 en el ácido de esta densidad mínima.

                  La formación de sulfato básico debe estar precedida de una oxidación del acero, y en la acción del ácido sulfúrico sobre el óxido de hierro lo que produce la película protectora. Es necesario pues, de una parte, que el  
15 compuesto activo sea un oxidante energético, y de otra, que la densidad del ácido sea tal, que la película formada se mantenga insoluble, lo que corresponde perfectamente a las características del procedimiento antes definido.

                  El gráfico de la figura 2, muestra a título de ejemplo, diferentes relaciones entre la concentración nitrosa y la densidad del ácido puesto en circulación en las torres de reacción, a fin de hacer resaltar claramente las ventajas de la presente invención.

                  Los puntos A, B y C, indican nitrosidades ligeramente inferiores a las de la línea ideal representada en el gráfico, que corresponde al ácido de composición:



                  pero que son aún técnicamente favorables para la buena marcha de la instalación. El ácido con estas características tendrá un poder oxidante energético  
30 y una tensión nitrosa baja. La velocidad de oxidación del

19 67 98 2-5



ácido sulfuroso (ecuación V) será muy elevada y aproximadamente proporcional a la concentración nitrosa del ácido, es decir, , que la producción media de ácido sulfúrico por unidad de volumen de las torres de reacción será tanto más elevada a medida que se realicen sucesivamente las condiciones A, B y C, (aproximadamente 60 Kgs. de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  por  $\text{m}^3$  y 24 horas para el punto A, y 80 y 100 Kgs. respectivamente para los puntos B y C).

En el ácido de circulación correspondiente a estos tres puntos, el compuesto sulfúrico nitroso predominante será el ácido nitrosilsulfúrico hidratado ( $2 \text{SO}_5\text{NH}, \text{H}_2\text{O}$ ) equivalente a ( $2 \text{SO}_4\text{H}_2, \text{N}_2\text{O}_3$ ). Los gases a la entrada de las torres de Gay Lussac contendrán menos de 5 grs. de  $\text{N}_2\text{O}_3$  por  $\text{m}^3$ , y la recuperación prácticamente completa de óxidos de nitrógeno en las torres de Gay Lussac, será muy fácil.

El punto D, corresponde a un ácido cuya densidad es demasiado baja en relación con su nitrosidad. En este ácido, una parte del ácido nitrosilsulfúrico hidratado es disociado, y la proporción en  $\text{NO}_2\text{H}$  es muy fuerte. Esta proporción se mantiene gracias a la concentración nitrosa de los gases, que, a la entrada de las torres de Gay Lussac tienen más de 20 grs. de  $\text{N}_2\text{O}_3$  por  $\text{m}^3$ . El empleo de un ácido de la composición correspondiente a este punto D, obligaría a poner en servicio torres de Gay Lussac de gran volumen.

El punto E, corresponde a un ácido cuya densidad es demasiado elevada con respecto a su nitrosidad. En este ácido, el compuesto  $\text{SO}_5\text{NH}$  predomina, la velocidad de oxidación del  $\text{SO}_2$  es baja, y hay peligro de que aparezcan pérdidas por reducción inoxidable de productos nitrosos. A pesar de su débil tensión nitrosa, la formación eventual de  $\text{N}_2\text{O}$

19 67 98



puede dar lugar a un desprendimiento de gas nitroso, con fuerte desnitraci3n ( $N_2O + NO + NO_2$ ).

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente  
5 de invenci3n:

19.- Procedimiento para la fabricaci3n intensiva de 3cido sulf3rico caracterizado por el hecho de que el 3cido circulante en las torres de reacci3n, posee una composici3n tal, que a una densidad m3s elevada corresponde una  
10 nitrosidad mayor, permaneciendo sensiblemente constante la proporci3n total en  $SO_4H_2$ .

29.- Procedimiento para la fabricaci3n intensiva de 3cido sulf3rico, seg3n 1) comprendiendo en su realizaci3n una o ambas de las caracter3sticas siguientes: a) que el  
15 3cido circulante en las torres sea un 3cido de una concentraci3n al menos igual a  $61^{\circ} B^{\circ}$  y de una nitrosidad al menos igual a 5 % de  $N_2O_3$ ; y b) que en el 3cido, la proporci3n total en  $SO_4H_2$ , libre y combinado a los 3xidos de nitr3geno, sea aproximadamente de un 73 %.

20 39.- PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION INTENSIVA DE ACIDO SULFURICO.

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

Barcelona, 22 febrero 1951.

FRANCISCO SALSAS SERRA

p/a

*F. Sugranes*

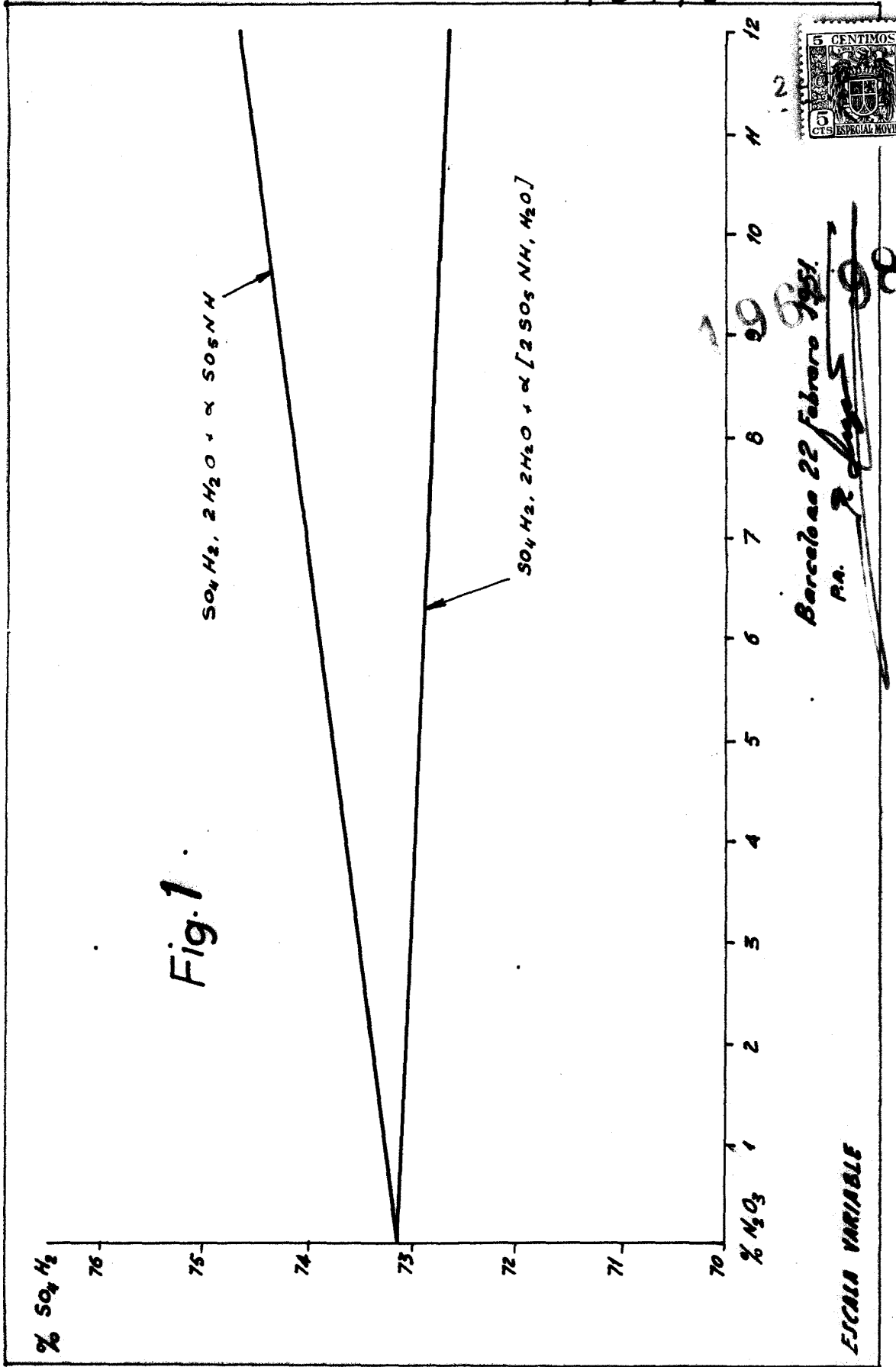
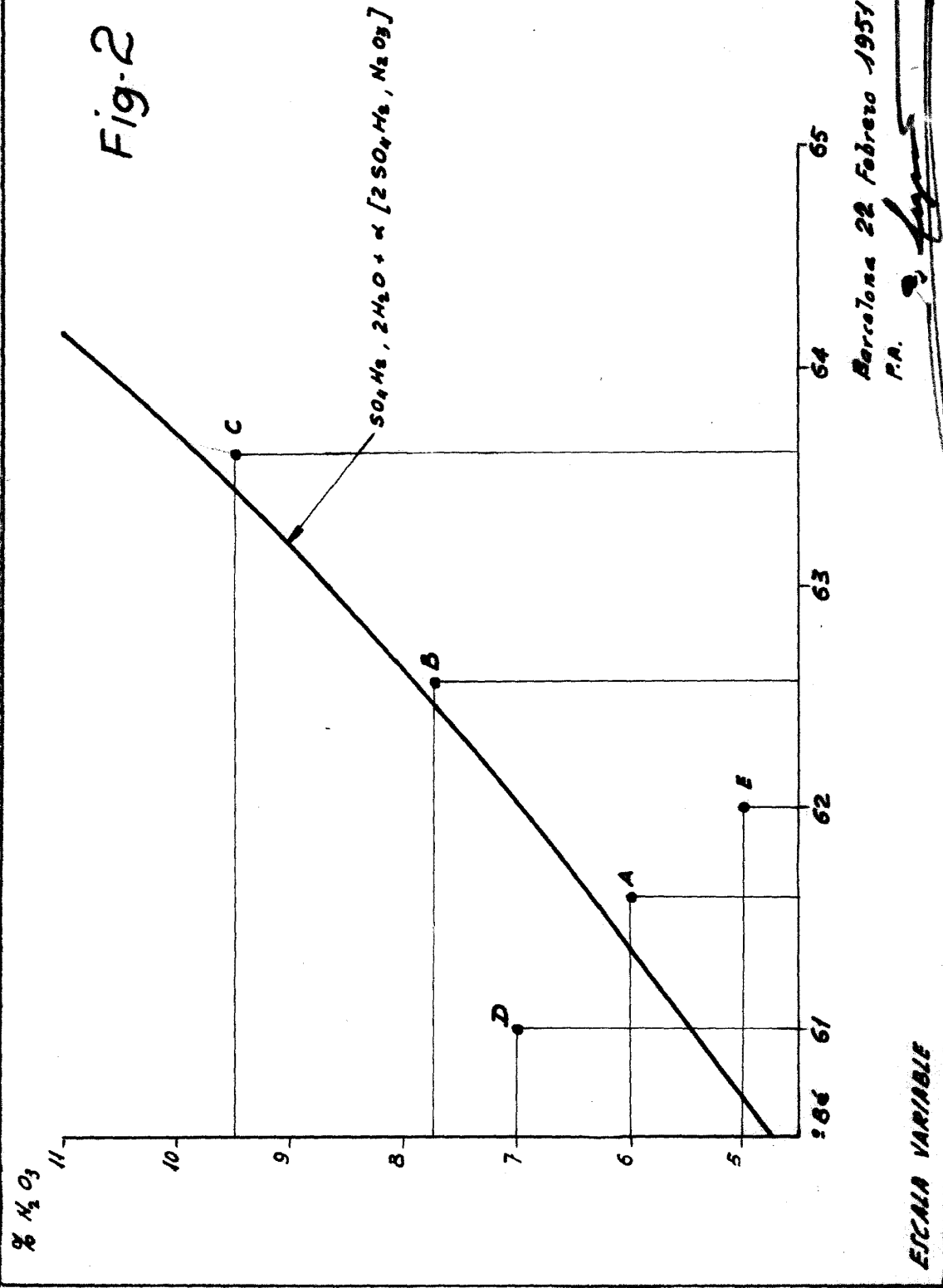




Fig. 2



Barcelona 22 Febrero 1951  
F.A.

ESCALA VARIABLE