



21 F

196882

196882

PATENTE DE INVENCION

por "Procedimiento para la producción intensiva de ácido sulfúrico", con prioridad de fecha 20 de noviembre de 1950 con respecto a la patente francesa nº PV. 600.101.

5 a favor de Don Francisco SALSAS SERRA, domiciliado en París Rue de la Faisanderie, número 116.

MEMORIA DESCRIPTIVA

Los procedimientos conocidas para la fabricación intensiva del ácido sulfúrico, consisten en poner en inti-
10 mo contacto el ácido sulfúrico conteniendo ácido nitroso o ácido nitrosilsulfúrico, con gas sulfuroso.

Dos medios han sido propuestos para realizar ese contacto íntimo:

19 6882

21



a) operar en torres rellenas de anillos de gres o de otros materiales de relleno destinados a aumentar la superficie de contacto.

5 y b) operar en torres vacías provistas de aparatos destinados a pulverizar más o menos finamente el ácido con el que los gases deben ser puestos en contacto.

Pero los medios expuestos presentan los siguientes inconvenientes:

10 medio a).- En fase gaseosa, las reacciones necesitan un cierto volumen útil. El rellenado de las torres, disminuye ese volumen y produce en consecuencia un resultado inferior al que sería lógico de esperar del aumento de su superficie de contacto entre gas y ácido.

15 medio b).- La pulverización del ácido en las torres vacías es inicialmente un medio excelente para que las reacciones en fase gaseosa puedan ocupar el volumen deseado, y que al mismo tiempo la superficie de contacto sea aumentada por encontrarse el ácido bajo forma de gotitas muy finas.

20 Pero de una parte, las gotitas acaban por juntarse rápidamente formando gotitas menos finas cuya caída es entonces acelerada lo cual produce un contacto menos prolongado con el gas y una superficie de contacto más reducida.

25 De otra parte, para lograr una pulverización eficaz del ácido, precisa que el ácido pulverizado pueda extenderse o expansionarse en una torre de sección bastante grande, pero en una tal torre, la repartición del gas es defectuosa, creándose corrientes gaseosas que perjudican la regularidad de la reacción.

30

19 6882

21



La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la fabricación del ácido sulfúrico, caracterizándose por el hecho de poner el ácido sulfúrico conteniendo ácido nitroso o ácido nitrosilsulfúrico, en contacto íntimo con gas sulfuroso, pulverizándole en la parte superior vacía de una torre de reacción cuya parte inferior está ocupada por elementos de relleno.

Se obtiene el máximo contacto posible cuando la parte superior vacía de la torre corresponde al volumen necesario para el desarrollo total de la pulverización. En la práctica, un tal volumen corresponde a una altura de 2 a 3 metros.

Los elementos de relleno, de forma y disposición regulares, ocupan todo el resto de la torre, al efecto: por una parte, de repartir uniformemente los gases y evitar la formación de corrientes gaseosas, y por otra, permitir a las finas gotitas de ácido pulverizado que penetren profundamente en los espacios libres no ocupados por el relleno, manteniendo de este modo una muy grande superficie de contacto entre el gas y el ácido.

En el procedimiento según la presente invención, resulta inútil utilizar elementos de relleno pequeños para aumentar la superficie de contacto entre gas y ácido (como se hace en los procedimientos anteriormente conocidos). De acuerdo con el procedimiento de la presente invención, pueden por el contrario utilizarse elementos de relleno tales como anillos de Raschig más grandes, dejando un volumen libre más que suficiente para la oxidación del NO, aumentando al mismo tiempo el contacto entre gas y líquido gracias a la distribución regular del ácido pulverizado sobre el re-

196882



lleno, en presencia de finas gotitas en el interior de la zona rellena, y a la perfecta distribución de los gases en la torre.

5 Incluye la presente invención el caso en que las torres de reacción en las que el ácido sulfúrico contienen do ácido nitroso o ácido nitrosilsulfúrico es puesto en con tacto íntimo con el gas sulfuroso, están enteramente cons truídas con plancha de acero ordinario.

10 Es ya conocido utilizar para la construcción de torres de reacción del ácido sulfúrico, plancha de acero ordinario. Se sabe en efecto que para ciertas densidades y ciertas concentraciones del 'ácido sulfúrico nitroso, és te no ataca al acero ordinario y que el mismo, puede mante nerse en contacto con este ácido dado, durante largo tiempo 15 sin que produzca un desgaste apreciable. Existen procedi mientos conocidos utilizando esta particularidad, en los cuales una parte de las torres de reacción está construída con plancha de acero ordinario sin revestimiento, lo cual ha dado lugar a una economía muy grande en el coste de la 20 instalación y ha permitido al mismo tiempo eliminar una bue na parte de las calorías producidas por la formación y di lución del ácido sulfúrico a través de las paredes de las torres.

25 Estos procedimientos han permitido igualmente, en consecuencia, disminuir la cantidad de ácido de circula ción, simplificar los aparatos de refrigeración del ácido, y disminuir sensiblemente la cantidad de agua de refrigera ción.

30 No obstante, la primera torre de reacción siguien do a la torre de Glover, estaba, en estos procedimientos,

19 68 822



5 construída ya sea con material antiácido tal como la lava de Volvic, ya sea con plancha de acero ordinario protegida por un revestimiento de ladrillos anti-ácido, y ésto, a causa de los gases salientes de la torre de Glover que con tienen una proporción muy elevada de vapor de agua, lo cual dá lugar por consiguiente, a la condensación del ácido sulfúrico bastante diluido que corroería rápidamente el acero ordinario.

10 En esas condiciones, no estando construída con plancha desnuda esta primera torre de reacción, la elimina ción de calorías por las paredes es menos importante y su construcción resulta más onerosa, lo cual impide lograr todas las ventajas referidas, tanto más, que una gran parte de la producción, del 60 al 80 % de la totalidad se efectúa en esta primera torre.

15 El procedimiento objeto de la presente invención se caracteriza por disminuirse considerablemente la proporción de vapor de agua contenida en el gas que entra en la primera torre de reacción.

20 Según la invención, los gases sulfurosos calientes atraviesan dos torres de tipo torre de Glover, dispuestas en serie. En la primera torre se produce una desnitración completa y una concentración eventual del ácido producido en la instalación; esta torre es pués idéntica a la torre de Glover, tal como las de los aparatos de cámaras de plomo, 25 y los gases que salen de esta torre, bastabte calientes y conteniendo una fuerte proporción de vapor de agua, son enfriados en un refrigerador tal como un haz tubular, de gran superficie y pequeño volumen, rociado por agua fría a fin de condensar rápidamente gran parte de vapor de agua; se 30

19 68 82² 1 FEB

produce de éste modo ácido diluido que es enseguida introducido en la torre siguiente.

5 En esta torre tiene unicamente lugar una desnitración parcial del ácido que en ella circula, que es el ácido de producción extraído de las torres de reacción.

10 Según la invención los gases que salen de esta segunda torre no son muy calientes y su contenido en vapor de agua es muy escaso, pues está prácticamente en equilibrio con la tensión de vapor de agua del ácido introducido en ésta torre, que es muy baja. Es pues posible hacer entrar directamente estos gases en una torre de reacción de plancha de acero sin revestimiento, siendo preferible que estos gases entren por la parte inferior por debajo del emparrillado que sostiene el relleno, ya que así estarán seguidamente en contacto con el ácido concentrado que moja las paredes y 15 llena el fondo de dicha torre.

20 Se sabe que el ácido sulfúrico conteniendo ácido bitroso o ácido nitrosilsulfúrico, no ataca el acero ordinario si la densidad del ácido no es inferior a 61° Baumé, pues se forma entonces una película protectora constituida probablemente por un sulfato básico insoluble en un ácido que posea al menos esta densidad.

25 Conforme a la presente invención, la protección de las paredes de las torres de plancha de acero ordinario es asegurada por el hecho de que una película de ácido de densidad superior a 61° Baumé, moja completamente dichas superficies.

30 Según la invención, esa película de ácido es producida por emplearse, para distribuir el ácido en las torres, pulverizadores especiales que transforman en niebla muy fina

19 6882



la mayor parte del ácido, mientras que ellos proyectan directamente sobre las paredes, la parte restante de ácido asegurando de esta manera, la continuidad de la película protectora.

5 La cantidad de ácido proyectado directamente sobre las paredes de la torre por el pulverizador, representa alrededor del 10 al 20 % de la totalidad de ácido pulverizado.

10 El procedimiento objeto de la presente invención permite de esta manera construir todas las torres de reacción conforme a las descritas, de plancha de acero ordinario, sin revestimiento anti-ácido, lo cual da lugar a una economía sensible en el precio de coste de la construcción, permitiendo por otra parte eliminar, a través de las paredes, una
15 buena parte de las calorías producidas por la reacción muy intensa de formación de ácido sulfúrico que tiene lugar en esta torre.

20 La película de ácido concentrado que, según la invención, desliza a lo largo de las paredes de la torre de plancha de acero ordinario protegiéndola de la corrosión, aumenta todavía, gracias a un coeficiente de convección mas elevado, la eliminación a través de las paredes de la torre, de las calorías producidas.

25 La producción de película protectora de ácido sulfúrico concentrado, deslizándose a lo largo de las paredes de la torre, es asegurada al mismo tiempo que una pulverización muy fina del ácido en el espacio vacío de la parte superior de la torre, por medio de nuevos pulverizadores, conforme a la presente invención, caracterizados por estar
30 constituidos esencialmente por dos o más discos coaxia

19 6882 2^a

les que producen la pulverización del ácido por la combinación del efecto de centrifugación y del efecto de choque sobre superficies fijas y móviles, dejando escapar por centrifugación el disco inferior, solo la parte de ácido que debe proteger las paredes de la torre.

Conviene notar que, si el acero ordinario es protegido contra la acción corrosiva del ácido sulfúrico diluido, por la película de ácido concentrado que, según la invención, desliza a lo largo de las paredes de la torre de reacción, puede no obstante ser atacado en la intersección de la superficie libre ácido-gas, cuando los gases están constituidos por aire más o menos húmedo, o si contienen oxígeno y vapor de agua en cantidades apreciables. Es igualmente atacado en el caso en que la formación de la capa protectora es impedida por el choque del ácido sobre el acero, o por una velocidad de deslizamiento demasiado grande, del ácido a lo largo de las paredes de acero.

La presente invención se extiende a su modo de realización, caracterizado por el hecho de que las partes de las paredes donde el ácido podría atacar al acero ordinario de las torres, son protegidas por una delgada capa de acero especial, conteniendo por ejemplo 18 % de cromo y 8 % de níquel, en el que el desgaste por los ácidos producidos de acuerdo con el procedimiento de la invención, es prácticamente nulo.

La invención es descrita seguidamente con más detalles con la ayuda de los dibujos anexos, tomando como ejemplo un preferente modo de realizarla.

La figura 1 representa una vista de conjunto de una instalación para la realización del procedimiento que

196882

2



nos ocupa referente a la fabricación intensiva de ácido sulfúrico a partir de gases sulfurosos calientes, provenientes por ejemplo del tostado de piritas de hierro.

Los gases entran por g^1 a la torre 1 que funciona como una torre de Glover de aparatos de cámaras de plomo. Los ^{gases} bastantes calientes, por ejemplo a una temperatura de 90 a 100°C. y cargados de vapor de agua que salen de esta torre, pasan por un refrigerador de haz tubular 2 rociado con agua fría, y los gases enfriados y relativamente secos que salen de dicho refrigerador, entran por g^2 en la torre 3 donde tiene lugar una desnitración parcial del ácido producido en la instalación. De esta torre, los gases salen por g^3 conteniendo además del nitrógeno y del oxígeno, los vapores nitrosos liberados en las torres 1 y 3, y una débil cantidad de vapor de agua.

Por condensación y formación conjuntas del ácido sulfúrico, se obtiene un ácido cuya densidad no es inferior a 61° Baumé, lo cual permite introducir los gases directamente a la parte inferior de la torre 4 (por g^8) y sucesivamente en las torres 5 y 6 (por g^4 y g^5). Las torres 4, 5 y 6, constituyen el conjunto de la instalación propia para la formación intensiva de ácido sulfúrico. Estas tres torres están construídas de plancha de acero ordinario sin revestimiento, estando en gran parte rellenas de anillos de Raschig de dimensiones comprendidas entre 100 y 40 m/m. Estas torres van provistas en la parte superior, de pulverizadores especiales, que luego serán descritos, los cuales aseguran la formación de una niebla muy fina y muy densa de ácido sulfúrico de una densidad superior a 61° Baumé, conteniendo al menos 4 % de N_2O_3 . Al mismo tiempo, estos

196882

21



pulverizadores proyectan hacia las paredes internas de las torres, una proporción del orden de 10 a 20 % del ácido circulante, constituyendo de este modo una película líquida que protege al acero contra todo peligro de corrosión.

5 Los gases prácticamente exentos de SO_2 salen de la torre 6 por g^6 , y son aspirados por el ventilador 7 que los dirige por g^7 hacia las dos torres de Gay Lussac 8 y 9. Estas torres de Gay Lussac funcionan como en el procedimiento clásico de cámaras de plomo.

10 La circulación de los ácidos en la torre de Glover 1 y en las torres de Gay Lussac 8 y 9 se realiza según los datos clásicos.

15 El ácido que sale por la torre de Glover por g^1 es enfriado en el refrigerador 10, y, después de retirado el ácido de producción, es vuelto al depósito 11 por la bomba 12 y dirigido por a^2 hacia la referida torre de Gay Lussac. El ácido que sale de esta torre por a^3 , es recogido en el depósito 13 y dirigido por la bomba 14, por a^4 , hacia la parte alta de la primera torre de Gay Lussac. A la salida de esta torre, el ácido pasa por a^5 , va al depósito 15 y es enviado por la bomba 16, por a^6 , hacia la parte superior de la torre de Glover, que recibe al mismo tiempo, por a^7 , la producción de la instalación bajo forma de ácido parcialmente desnitrado (conteniendo menos de 1% de N_2O_3) proviniendo de la torre 3.

25 La torre 3 es rociada en parte por ácido que sale de ella misma (en a^8) después de haber pasado por el refrigerador 17, lo cual asegura un gasto de ácido suficiente para enfriar y secar los gases a la salida, tal como ha sido explicado antes. Ella es rociada todavía por la producción

30

196882

21



de las torres 4, 5 y 6 (viniendo por a⁹). El ácido que sale de esta torre es recogido en el depósito 18 y dirigido a la parte superior por la bomba 19. Una parte del ácido correspondiente a la producción se dirige hacia la torre 1 y el resto vuelve por a¹⁰ a la torre 3.

Las torres 1 y 3 pueden recibir también una cierta cantidad de agua, según las necesidades de la marcha de la instalación.

Las torres de reacción 4, 5 y 6 son abundantemente rociadas por el ácido cuya composición ha sido indicada antes. En su salida de la torre 4 (por a⁴) el ácido es enfriado en el refrigerador 20. El que sale de las torres 5 y 6 (por a¹² y a¹³) no tiene necesidad de serlo.

Todo el ácido es recogido en el depósito 21 y dirigido por la bomba 22 hacia la parte superior de la instalación. Allí, una parte del ácido correspondiente a la producción, es enviado a la torre 3, mientras que el resto es distribuido por a¹⁴ entre los pulverizadores 23 situados en la parte alta de las torres de reacción.

La torre 4 puede recibir también una cierta cantidad de agua.

La figura 2 muestra la disposición de los pulverizadores.

Los pulverizadores están constituidos por un eje vertical 1 soportando dos o más discos 2 y 3 provistos de ranuras o aletas 4. El ácido que llega al disco superior es en parte pulverizado por el choque sobre las aletas solidarias a los discos, y en parte proyectado contra las superficies fijas 5, donde es en gran parte pulverizado. El ácido no pulverizado, cae sobre el disco inmediato inferior

19 6882

2^A

5 donde la acción de choque contra las superficies fijas y móviles se repite. Finalmente, el ácido que cae sobre el disco inferior es en parte pulverizado por choque contra las aletas del disco y en parte enviado por centrifugación contra las paredes internas de la torre. En esta parte del ácido el que asegura la formación de la película líquida que protege al acero, de la corrosión.

10 En la parte donde el ácido choca contra las paredes de las torres, se dispone una banda de acero especial de 1 mm. de espesor, a fin de evitar el efecto de la corrosión producida por el choque del ácido contra las paredes.

15 Para evitar los efectos de corrosión, ciertas partes de los pulverizadores 22, de la bomba 21, y del ventilador 7, son también de acero especial. En fin, el depósito 21, donde el ácido de circulación presenta una superficie gas-líquido libre y en contacto con el aire, es construido enteramente de plancha de acero especial.

20 Todo el resto de la parte esencial de la instalación, es decir: torres 4, 5 y 6, tuberías de gas enlazando esas torres, tuberías para el ácido y refrigeradores, son de acero ordinario.

25 Es de notar todavía que la acción de los discos y de las aletas produce un fuerte remolino mezclando íntimamente los gases con la niebla de ácido pulverizado, lo cual asegura una perfecta distribución de la misma sobre el relleno.

30 Esta regularidad de distribución es facilitada por el empleo de varios pulverizadores sobre la misma torre en lugar de uno solo cuya potencia de pulverización y el gasto de ácido fuese igual al conjunto de los otros.

19 6882 2^A

La invención se refiere también a las instalaciones necesarias para la realización práctica de los precedentes procedimientos o similares.

N O T A

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

10 1^o.- Procedimiento para la producción intensiva de ácido sulfúrico caracterizado por el hecho de poner el ácido sulfúrico conteniendo ácido nitroso o ácido nitrosil-sulfúrico, en contacto íntimo con gas sulfuroso, pulveri-
zándole en la parte superior vacía de una torre de reac-
ción cuya parte inferior está ocupada por elementos de relleno
no tales, que se dejen penetrar por el ácido pulverizado, lo
cual permite obtener el máximo de contactos posibles.

15 2^o.- Procedimiento para la producción intensiva de ácido sulfúrico según 1) en lo que respecta a su realiza-
ción comprendiendo una o varias de las características si-
guientes: a) la parte superior vacía de la torre de reac-
ción corresponde al volumen necesario para el desarrollo
20 total de la pulverización: b) los elementos de relleno, de
forma y disposición regulares, ocupan todo el resto de la
torre; c) se utilizan elementos de relleno bastante grandes,
tales como anillos de Raschig; d) las torres de reacción
están construidas con plancha de acero ordinario, lo que ase-
25 gura una mejor pérdida calorífica, disminuye considerable-
mente todo enfriamiento artificial y en consecuencia reduce

19 6882

21 F



el precio de coste del procedimiento; e) la plancha de ace
ro ordinario de las torres de reacción es protegida de la
corrosión por una película de ácido concentrado que desliza
a lo largo de las paredes interiores de las torres de reac-
5 ción; f) la película de ácido concentrado que desliza a lo
largo de las paredes interiores de las torres de reacción,
posee una densidad superior a 61° Baumé; g) los gases, an-
tes de atravesar las torres de reacción, atraviesan dos to-
res de tipo torre de Glover, dispuestas en serie, producién-
10 dose en la primera torre, una desnitración completa y una
concentración eventual del ácido producido en la instalación,
teniendo lugar en la segunda torre tan solo una desnitración
parcial del ácido que circula por ella, que es el ácido de
producción extraído de las torres de reacción; entre estas
15 dos torres los gases calientes son enfriados por un refri-
gerador; h) el ácido es pulverizado en la parte superior
rior de las torres de reacción por medio de un pulverizador
que proyecta al mismo tiempo una parte del ácido hacia las
paredes de las torres para asegurar en ellas el deslizamien-
20 to de una película protectora de ácido concentrado; i) la
parte del ácido que forma la película protectora constituye
alrededor del 10 a 20 % de la totalidad del ácido entrante;
j) se utiliza un pulverizador constituido por dos o más dis-
cos coaxiales que producen la pulverización del ácido
25 por la combinación del efecto de choque contra superfi-
cies fijas y móviles; el disco inferior deja escapar
solamente, por centrifugación, la parte del ácido que
debe proteger las paredes de la torre; k) las partes don-
de la plancha de acero está en contacto con el ácido ac-
30 cidentalmente diluido, o sometidos al choque del ácido

196882 21



cayendo sobre las paredes o sometidos a un deslizamiento de ácido muy rápido, son protegidos por una delgada capa de acero inoxidable.

5 3º.- PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION INTENSA 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 quince hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

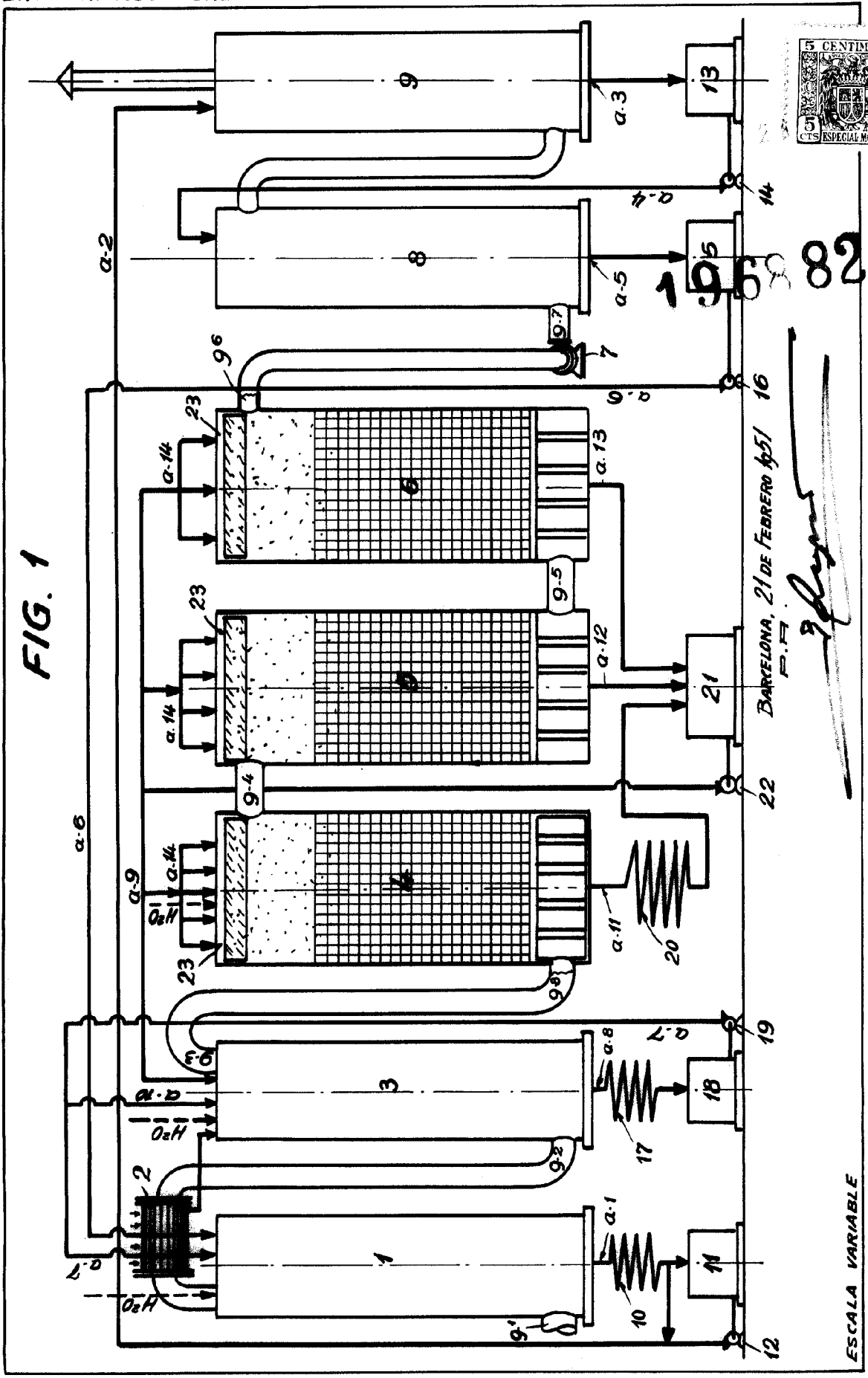
Barcelona, 21 febrero 1951.

FRANCISCO SALSAS SERRA

p/la



FIG. 1



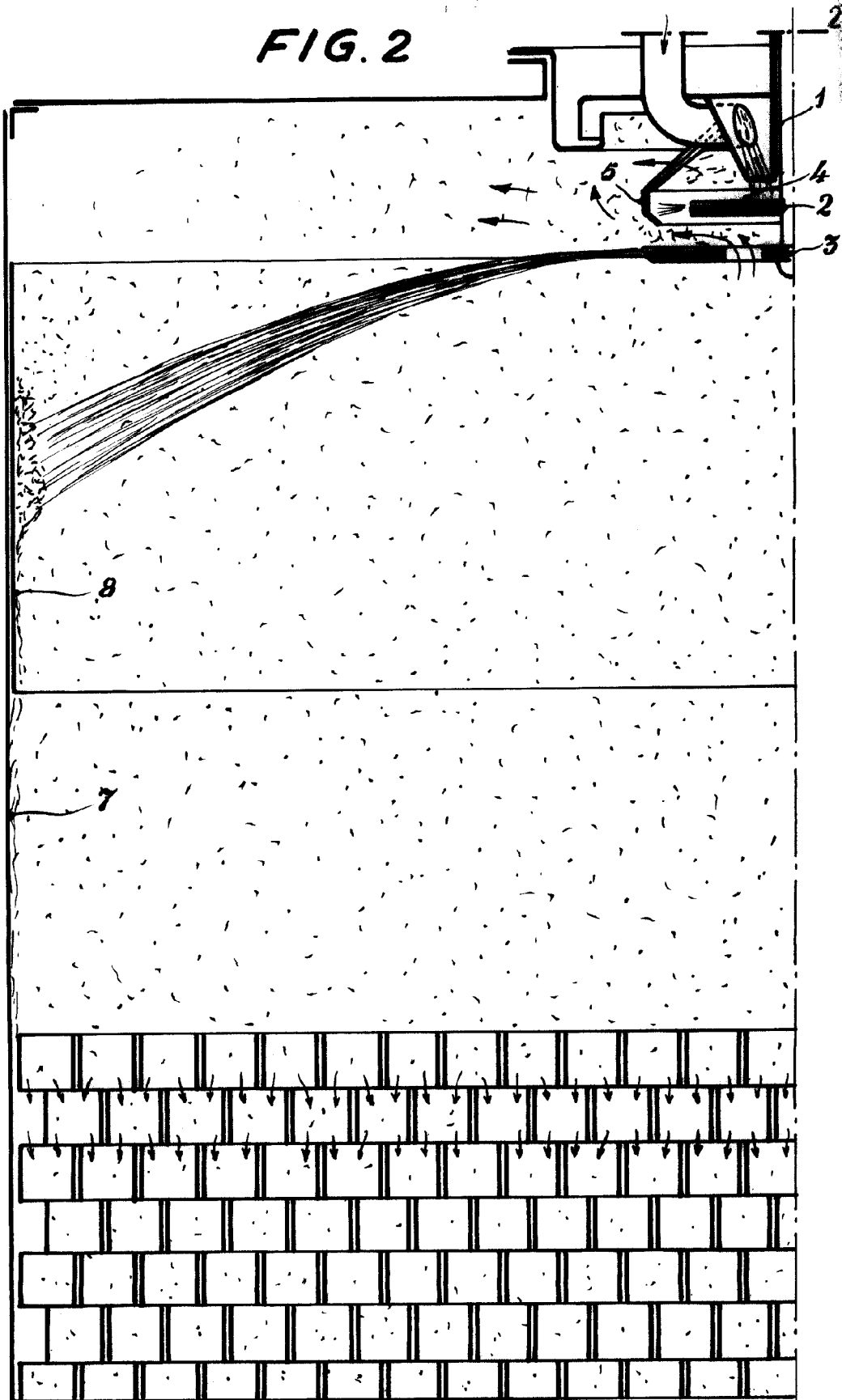
BARCELONA, 21 DE FEBRERO 1951

[Handwritten signature]

ESCALA VARIABLE



FIG. 2



BARCELONA, 21 DE FEBRERO DE 1951.

P.A.

J. Serra

ESCALA VARIABLE