



322518

322518

PATENTE DE INVENCION

que por 20 años, para España y sus Posesiones, se solicita a favor de la firma CHEMIEBAU Dr. A. Zieren G.m.b.H. entidad alemana residente en Köln-Braunsfeld (ALEMANIA) por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACIDO SULFURICO"

Memoria Descriptiva

Es conocido que en la combustión de azufre o ácido sulfúrico en la disociación de ácidos sulfuricos residuales y en la reducción de anhídrita por oxidación de nitrógeno atmosférico o combinaciones de ácido nitroso se originan gases de SO₂ que contienen NO. Se ha propuesto someter a la combustión ácido sulfhídrico en presencia de combinaciones de nitrógeno-hidrógeno a una temperatura de más de 1150°C, enfriándose el gas de SO₂ rápidamente hasta 320°C y aprovechando el contenido de NO en cámaras de plomo o torres para obtener ácido sulfúrico. Azufre o materias primas que

322518

- 2 -

322518



contienen azufre producen a una temperatura de más de 1000°C gases que contienen SO_2 y NO para la obtención de ácido sulfúrico - en cámaras de plomo torres.-

15 Cuando se trata de tales gases de SO_2 y NO en instalaciones para la obtención de ácidos sulfúrico por contacto, se forma en la absorción de SO_3 y, al precipitarse el rociado o el vapor de ácido nitrosil sulfúrico, porque oxida a bajas temperaturas una parte del NO en NO_2 , reaccionando como N_2O_3 con el ácido sulfúrico. En el ácido sulfúrico de una instalación que trata de gases -
20 de combustión de azufre se ha encontrado, debido a la oxidación de nitrógeno atmosférico contenidos de nitrosa de 20 hasta 30 ppm de N y en el rociado del gas final después de la absorción de SO_3 tales de 0,58% de N .-

25 Por combinación de instalaciones de contacto con cámaras de plomo o torres para la obtención de ácido sulfúrico de gas de SO_2 se ha mejorado el volumen de producción de 97 a 99,5%.-

30 Al estado actual de la técnica, todavía no divulgado, pertenece al aprovechamiento de ácidos sulfúricos residuales que contienen combinaciones amónicas, por disociación a temperaturas de más de 900°C., con la corriente refrigeración, el lavado, la separación de vapor y el secamiento del gas de separación, la oxidación por contacto del SO_2 y absorción del SO_3 para la obtención de ácido sulfúrico al 98% de un contenido de, por ejemplo, 8 hasta 10 ppm de N como ácido nitrosilsulfúrico.-

35 El ácido sulfúrico al 78% procedente de una instalación de contacto con gas húmedo en la cual el ácido sulfúrico mezclado con combinaciones de ácido nitroso sometido a la combustión, contiene 180 hasta 550 ppm de N en forma de ácido nitrosilsulfúrico.-

40 Ahora se ha encontrado que en la torre de absorción de SO_3 y el separador por rociado de instalaciones con gas seco corrientes o en los corrientes separadores de condensación de H_2SO_4 y de

322518 - 3 -

322,518²⁸



vapor de las instalaciones para gases húmedos oxida una parte considerable del SO_2 no reaccionado en el contacto, siendo aprovechada así para la obtención de ácido sulfúrico, cuando el ácido sulfúrico contiene en los citados aparatos entre 5 y 5000 ppm de N en forma de ácido nitrosilsulfúrico. El contenido de SO_2 del gas saliente de instalaciones que trabajan según el procedimiento --
45 conforme la presente invención oscila entre 0,02 y 0,05 Vol%, -- aún cuando se obtenga por la oxidación por contacto sólo 0,10 -- hasta 0,15 vol-% de SO_2 aproximadamente. Según la concentración inicial del SO_2 son reaccionados, en lugar de 97,7 hasta 98,3% en el contacto, solamente y con ayuda del ácido nitrosil sulfúrico en total 99,0 hasta 99,7% del SO_2 .--

55 El procedimiento tiene la gran ventaja de que para su realización no son necesarios aparatos especiales. La oxidación adicional de SO_2 tiene lugar en las torres y en las instalaciones que para la absorción del SO_2 o para la condensación del H_2SO_4 -- de los gases de contacto pertenecen generalmente a cada instalación del tipo pertinente. Estas instalaciones no precisan otras --
60 dimensiones que las usadas corrientemente.--

Es sorprendente que las instalaciones de tales dimensiones sean suficientes para la oxidación adicional de SO_2 con un efecto de 67 - 80%, aún cuando la concentración inicial del SO_2 sea -- sólo de 0,10 hasta 0,15 vol.-%. El procedimiento con óxido nítrico para la obtención de ácido sulfúrico de un gas de 7% de SO_2 trabajan con varias y mayores cámaras de reacción, así como con mayores concentraciones de nitrosa en el ácido que el método operatorio -- según la presente invención.--

70 Diferente del procedimiento con óxido nítrico contiene -- el gas de escape según el procedimiento de la presente invención -- sólo 0,002 hasta 0,008 vol-% de NO aproximadamente.--

El óxido nítrico necesario puede ser producido por acciones secundarias durante la combustión de azufre o ácido sulfhídrico



75 co, durante la disociación de ácido sulfúrico residual, durante
la reducción de anhídrita o durante otros procesos para su produc-
ción o, además en la oxidación por contacto de gases que contie-
nen SO_2 por oxidación de nitrógeno atmosférico o combinaciones de
ácido nitroso. Al enfriarse el gas catalizado antes, durante y des-
80 pués de la absorción del SO_3 o de la condensación del H_2SO_4 el NO
es transformado por oxidación en N_2O_3 o en NO_2 y absorbido por el
ácido sulfúrico en la torre, el separador por rociado y por eva-
porización. De este modo se origina el ácido nitrosil sulfúrico,
necesario según la presente invención, por completo y sin gastos
85 adicionales.-

Cuando en un procedimiento para la producción de gases
que contienen SO_2 o en su oxidación por contacto no se forma NO ,
entonces se añade el ácido sulfúrico y la torre de absorción o con-
densación ácido nítrico en tales cantidades que el producto de la
90 respectiva instalación contiene ácido nitrosil sulfúrico corres-
pondiente a 5 hasta 550 mg de N/kg.-

Cuando el contenido de nitrosa estorba el objeto de apli-
cación del ácido sulfúrico producido, se añaden los corrientes ele-
mentos desnitrificantes, como la urea o el aminoácido sulfónico.
95 La adición debe realizarse fuera del sistema de absorción o conden-
sación, siendo necesarios 2,15 kilos de urea o 3,45 kilos de amino-
ácido sulfónico por cada kilo de N y excesos adecuados. Aminoácido
sulfónico actúa más rápidamente, pero es más caro que la urea, la
coloreación de ácido que contienen nitrosa por absorción poste-
rior de hierro de la pared del recipiente es eliminado con un po-
100 co de agua oxigenada, por ejemplo 10 hasta 100 mg de la solución
al 30% por kilo de H_2SO_4 .-

Ejemplo 12

Una fábrica de ácido sulfúrico trata de gas de disocia-
105 ción de ácido residual que contiene nitrato amónico conforme el

322518



- 5 -

procedimiento con gas en frío. El gas secado entra con 7,3 hasta 7,3 vol-% de SO_2 en el aparato de contacto, durante la oxidación por contacto en enfriado por la entrada a presión de aire seco. El gas saliente contiene, antes de la absorción de SO_3 , 0,12 vol-% de SO_2 y, después de la misma, 0,02 vol-% de SO_2 . Toda la transformación del SO_2 en SO_3 era pues 99,7% de la cantidad de SO_2 introducida. El ácido sulfúrico de 98% producido contenía 10 hasta 15 mg de N/kilo en forma de ácido nitrosilsulfúrico.-

Ejemplo 2º

Una instalación de contacto de gas en húmedo para ácido sulfúrico al 78% trata gas de tostación caliente libre de polvo - procedente de masa purificadora de gas, que después del convertidor contiene 4,26 vol-% de SO_3 , 0,097 vol-% de SO_2 y 0,075 vol-% de No. Después de la torre de condensación de ácido sulfúrico y dos tubos separadores que trabajan acoplados uno tras otro (separadores por rebote con bolas de vidrio) para vapores de ácido sulfúrico contiene el gas todavía 0,02 vol-% de SO_3 , 0,04 vol-% de SO_2 y 0,0083 vol-%, de NO, en la oxidación por contacto fueron reaccionados pues 97,8% y en total 99,1% de la cantidad inicial de SO_2 . El ácido sulfúrico producido contenía 240 mg de N/kg en forma de ácido nitrosil sulfúrico.--

Ejemplo 3º

Una instalación de contacto con gas en húmedo para ácido sulfúrico al 78% de vapores de H_2S de una fábrica de coque - contienen combinaciones de ácido nitroso suministra gases que, después de la torre de condensación y la separación de vapor contiene todavía 0,015 vol-% de SO_3 y 0,036 vol-% de SO_2 . Antes de la oxidación por contacto es la concentración de SO_2 del gas, teniendo en cuenta la dilución por aire refrigerante de 5,6 vol-% después 9



135 de la misma, de 0,11 vol-%. Por la oxidación por contacto se han
reaccionado pues 98,0% y en total 99,4% de la cantidad de SO_2 in-
troducida. El ácido sulfúrico producido contenía 370 mg de N/kg -
en forma de ácido nitrosil sulfúrico. Se ha añadido 800 gr de uréa
por tonelada de ácido, por lo que el contenido de nitrosa se había.
140 reducido a 60 mg de N/kg.-

Ejemplo 4º

Una instalación de contacto son gas caliente para gas -
de combustión de azufre con 7 hasta 8 vol-% de SO_2 suministra áci-
do sulfúrico al 98% con 5 hasta 25 mg de N/kg en forma de ácido --
145 nitrosil sulfúrico.- De los cuerpos cerámicos del separador por --
rociado retorna en gotas ácido sulfúrico con 5830 mg de N/kg al --
aparato de absorción. El gas de escape contiene 0,02 vol-% de SO_2
y 0,002 vol-% de NO. Teniendo en cuenta el aire introducido a pre-
sión para la refrigeración del gas en el convertidor fueron reac-
150 cionados en contacto 98,2% y en total 99,7% de la cantidad de SO_2
producida.-

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

Los términos en que queda redactada esta memoria son ---
ciertos y fiel reflejo del objeto descrito debiéndose tomar en un
sentido más amplio y nunca en forma limitativa.-

160

REIVINDICACIONES

Se reivindica como de la propia y nueva invención la pro-
piedad y explotación exclusivas de:

1ª.- Procedimiento para la obtención de ácido sulfúrico según un --
procedimiento con gas saliente, gas húmedo o gas en frío, carac-

322518

- 7 -



- 165 terizado porque en la torre de absorción de SO_3 y el separador por rociado o en la torre de condensación de H_2SO_4 y los evaporadores es producido, transportado por bomba o precipitado ácido sulfúrico que contienen por cada kilo entre 5 y 5000mg de N en forma de ácido nitrosil sulfúrico.-
- 170 2a.- Procedimiento para la obtención de ácido sulfúrico según reivindicación 1a caracterizado porque el ácido nitrosil sulfúrico excedente es destruido en el producto vaciado por la adición de, al menos, 2,15 kilos de uréa o 3,45 kilos de aminoácido sulfónico por cada kilo de N.-
- 175 3a.- Procedimiento para la obtención de ácido sulfúrico según reivindicaciones 1a y 2a caracterizado porque el ácido producido coloreado por disolución de hierro se decolora por adición de 10 hasta 100 gr de solución de agua oxigenada al 30% por cada tonelada de H_2SO_4 .-
- 4a.- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACIDO SULFURICO".-

Consta la presente memoria descriptiva de siete hojas - numeradas y mecanografiadas por una sola cara.-

SEVILLA PARA MADRID, 26 DE ENERO DE 1.966

Rodolfo de la Torre
p.p.