

16 MAR 1965

P- 28.384
A 81.459
Docket 5492 LH(WMP)



308046

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

PATENTE D E INVENCION

formulada el 2 de Enero de 1.965, con el número 308.046

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de MONSANTO COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO DE RECUPERAR CONTENIDOS DE AZUFRE DE UN GAS DE COMBUSTION A ELEVADA TEMPERATURA"

La presente invención se refiere a la recuperación de determinados contenidos en gases de combustión, tal como gases de combustión de calderas. Más en particular, la presente invención se refiere a la recuperación de determinados contenidos en los gases de combustión que se obtienen por combustión de un combustible que contiene azufre, tal como un combustible hidrocarbonado que contiene azufre, por ejemplo aceites o crudos destilados o residuales, y tal como un combustible carbonoso que contiene azufre, por ejemplo carbón o lignito.

10

308046

16 MAR 1961



Enormes cantidades de contenidos potencialmente valiosos se introducen en la atmósfera, disipándose en la misma, por combustión de combustibles que contienen azufre y que producen partículas sólidas, tal como carbón y otros combustibles fósiles hidrocarbonados y carbonosos, incluyendo lignito, carbones duros y blandos, aceites combustibles destilados y residuales, y combustibles similares, útiles para la generación de energía. Estos contenidos incluyen los gases de óxido de azufre, tal como dióxido de azufre y trióxido de azufre, así como partículas sólidas derivadas de los constituyentes productores de partículas sólidas presentes en tales combustibles, y que contienen una variedad de importantes metales y minerales, y que representan una fuente comercial potencial de estos minerales y metales. Análogamente, los gases de óxido de azufre representan una atractiva fuente potencial, comercialmente importante, de ácido sulfúrico.

Los problemas de contaminación del aire, asociados con la introducción y disipación en la atmósfera de estos contenidos, están recibiendo también la atención de las autoridades competentes, nacionales y locales, y del productor que provoca la introducción de tales contenidos en la atmósfera. Los grandes tonelajes de estos contenidos que se están introduciendo en la atmósfera, así como diversos métodos sugeridos para la recuperación de estos contenidos, se exponen en la publicación del Departamento de Minas (Bureau of Mines), Informe sobre investigaciones RI-5735, 1ª parte, (1961), titulada "Desarrollo de procedimientos para eliminar dióxido de azufre de los gases de combustión calientes" ("Process Development in Removing Sulfur Dioxide



from Hot Flue Gases"), por D. Bienstock, J.H. Field y J.G. Myers. Véanse también en las Patentes U.S. 2.746.563 y 2.992.065 otros métodos y técnicas de operación para recuperar contenidos en azufre de gases de combustión de calderas. Las exposiciones de las patentes anteriormente mencionadas y de la publicación del Departamento de Minas se incorporan aquí y se hacen parte de la presente exposición.

Sin embargo, no se ha demostrado que los métodos expuestos o sugeridos en estas publicaciones, así como en otras publicaciones, sean comercialmente factibles en los verdaderos gases de combustión de calderas, tal como los producidos y descargados de las centrales generadoras de energía por combustión de combustibles que contienen azufre y que producen partículas sólidas.

Según esto, un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para recuperar determinados contenidos de los gases de combustión producidos en la combustión de combustibles que contienen azufre y que producen partículas sólidas, tal como el carbón que contiene azufre y que forma cenizas.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento mediante el cual se recuperan en forma de ácido sulfúrico los contenidos en azufre presentes en los gases de combustión de calderas como dióxido de azufre.

La forma en que se consiguen estos y otros objetos de la presente invención será evidente a la luz de la exposición que se acompaña, hecha con referencia a los dibujos adjuntos, que ilustran esquemáticamente la práctica de la presente invención, tal como se aplica a la recupera

16 MAR 1953

ción de contenidos en azufre de gases de combustión de calderas.

Según la presente invención, se proporciona ahora un procedimiento para recuperar y/o utilizar contenidos, tal como dióxido de azufre, de los gases de combustión, tales como los gases de combustión generados por combustión de un combustible que contiene azufre y que forma partículas sólidas, por ejemplo carbón, Según la presente invención, un gas de combustión, tal como un gas de combustión de calderas que contenga en el mismo partículas sólidas tales como cenizas arrastradas o volantes, y dióxido de azufre gaseoso, trióxido de azufre gaseoso, oxígeno elemental y vapor de agua, generado por combustión con aire de un combustible que contiene azufre y que produce partículas sólidas, se trata haciendo pasar el gas de combustión a través de un separador de los sólidos del gas, por ejemplo un filtro o un separador de ciclón y/o un precipitador eléctrico o electrostático, con objeto de realizar la eliminación sustancialmente total de todos los sólidos arrastrados del gas de combustión. En la práctica de la presente invención, el contenido en sólidos del gas de combustión tratado se debe reducir hasta un valor relativamente bajo, preferiblemente menor de aproximadamente $0,46 \text{ g/m}^3$ de gas de combustión, para mayor conveniencia hasta un valor menor de aproximadamente $0,023 \text{ g}$ de sólidos, en forma de cenizas arrastradas o constituyentes de partículas sólidas, por m^3 de gas de combustión. Además de los constituyentes gaseosos anteriormente relacionados, un gas de combustión típico incluiría también otros gases, tal como dióxido de carbono, monóxido de carbono y nitrógeno.



Después de la eliminación de los sólidos arrastrados, el gas de combustión resultante, sustancialmente desprovisto de sólidos, se pone en contacto con un catalizador eficaz para oxidar el contenido en dióxido de azufre del gas combustible, en presencia de oxígeno elemental, a trióxido de azufre. Para mayor conveniencia, en esta operación de oxidación catalítica, o sea la conversión de dióxido de azufre en trióxido de azufre, el gas de combustión se hace pasar a través de una masa permeable, o lecho poco profundo, o capas poco profundas de un catalizador sólido en forma de partículas, eficaz para oxidar el dióxido de azufre a trióxido de azufre. Se ha descubierto que un catalizador que contiene pentóxido de vanadio es adecuado para esta conversión a temperatura relativamente alta, efectuada a una temperatura comprendida entre 399 y 482°C, más o menos, preferiblemente a una temperatura comprendida entre 427 y 468°C, preferiblemente aproximadamente 468°C. Monsanto Chemical Company vende uno de tales catalizadores que es adecuado. Se conocen otros catalizadores eficaces para la conversión de dióxido de azufre en trióxido de azufre, bajo las condiciones mencionadas, que son útiles en la práctica de la presente invención.

Después de la oxidación catalítica del dióxido de azufre presente en el gas de combustión, la temperatura del gas de combustión resultante, que tiene ahora un contenido en trióxido de azufre sustancialmente aumentado, se reduce mediante unos medios adecuados de intercambio de calor, tal como una sección secundaria de caldera, o un precalentador de aire Ljungstrom, del tipo de regeneración, fabricado por Air Preheater Company. También son adecuados otros medios



de intercambio de calor, tal como un precalentador de aire
o cambiador de calor del tipo tubular de recuperación. Los
tipos de medios de intercambio de calor o equipo de recupe
ración de calor que se hayan de usar en la práctica de la
5 presente invención, y su orden de sucesión en la corriente
de gas que experimenta el tratamiento, dependen del ciclo,
térmico global de la instalación que incorpora la presente
invención. Además, como regla general, las superficies del
equipo de intercambio o recuperación de calor expuestas a
10 contacto con los gases que contienen SO_2/SO_3 , particular -
mente después de la conversión catalítica del SO_2 presente
en el gas de combustión a SO_3 , a una temperatura menor de
aproximadamente 204 a 232°C, se deben proteger del, y/o de
ben soportar el ataque por el ácido sulfúrico.

15 Al enfriar, el gas de combustión enriquecido en
trióxido de azufre forma ácido sulfúrico, por reacción del
trióxido de azufre con el vapor de agua presente en el gas
de combustión. La temperatura a la que se reduce el gas de
combustión está por debajo del punto de rocío del ácido sul
20 fúrico allí presente, resultando que el ácido sulfúrico se
separa del gas de combustión enfriado, por condensación.
Cuando se enfría el gas de combustión a una temperatura de
aproximadamente 93°C, el ácido sulfúrico que se separa por
condensación comprende por lo general aproximadamente 70%
25 en peso de ácido sulfúrico. Según la temperatura de conden
sación, o la medida en que se enfría el gas de combustión
cargado con trióxido de azufre/vapor de agua, y la cantidad
de vapor de agua en exceso estequiométrico respecto al tri
óxido de azufre, y otros factores, se recupera un ácido sul
30 fúrico de mayor o menor concentración. Por lo general, una



965

temperatura de condensación más alta produce un ácido sulfúrico de mayor concentración y una temperatura de condensación más baja produce un ácido sulfúrico de menor concentración.

El gas de combustión enfriado resultante, que contiene ahora una cantidad sustancial del ácido sulfúrico líquido arrastrada en el mismo en forma de niebla, se hace pasar a través de un separador o precipitador, tal como un precipitador electrostático, para precipitar y recoger la niebla de ácido sulfúrico. Después de la eliminación de la niebla de ácido sulfúrico, el gas de combustión tratado resultante, que ahora está sustancialmente desprovisto de sólidos, teniendo por ejemplo un contenido en sólidos menor de aproximadamente $0,023 \text{ g/m}^3$, y que tiene un contenido en óxidos de azufre gaseosos muy reducido, por ejemplo desde un contenido inicial, en trióxido de azufre aproximadamente igual a $0,006\%$ en volumen (60 ppm) y un contenido inicial en dióxido de azufre aproximadamente igual a $0,20\%$ en volumen (2000 ppm) hasta un contenido en trióxido de azufre aproximadamente igual a $0,003$ a $0,004\%$ en volumen (30 a 40 ppm) y un contenido en dióxido de azufre aproximadamente igual a $0,02\%$ en volumen (200 ppm), más o menos, se desprende o descarga a la atmósfera.

Haciendo ahora referencia a los dibujos, que ilustran esquemáticamente la práctica de la presente invención, tal como se aplica a la recuperación de sólidos tales como ceniza arrastrada, y contenidos en azufre de un gas de combustión de calderas, la zona de combustión de una caldera se indica mediante el número de referencia 10.

Dentro de la zona de combustión 10 se quema un combustible que contiene azufre y que forma cenizas, tal como



un carbón bituminoso pulverizado, suministrándose el aire necesario para mantener la combustión del carbón a través del conducto 11, ventilador 12 y conductos 14a y 14b, dispuestos en paralelo, y del conducto de suministro final de
5 aire 15, suministrándose al quemador 13 el carbón pulverizado por un conducto 13a. Como se indica en el dibujo, el vapor de agua se genera suministrando agua, por la tubería 16, desde un depósito de condensación o fuente de suministro que no se muestra, al distribuidor superior de vapor de
10 agua 18a, estando el distribuidor de vapor de agua 18a en comunicación de fluidos con el distribuidor inferior 18b, a través de los tubos de caldera 19. Además, como se ilustra, los tubos de caldera 19 están en contacto directo con los gases de combustión calientes generados dentro de la zona de combustión de la caldera 10. El agua y/o vapor de
15 agua del interior de los tubos de caldera 19 absorben calor al generar vapor de agua, y el vapor de agua generado se saca del distribuidor 18a por la tubería 20.

Después del contacto con los tubos de caldera 19,
20 un gas de combustión típico puede tener una temperatura comprendida entre 427 y 538°C, tal como aproximadamente 482°C, y puede contener aproximadamente 0,006% en volumen de trióxido de azufre, 0,20% en volumen de dióxido de azufre, y aproximadamente 13,8 g de sólidos por m³ en C.N. Este gas de
25 combustión, después de pasar a través de un separador 21 de sólidos del gas, tal como un separador de ciclón, y un precipitador eléctrico 22, tiene eliminados del mismo sustancialmente todos los sólidos arrastrados, produciendo un gas de combustión sustancialmente desprovisto de sólido, es decir, un
30 gas de combustión que contiene menos de aproximadamente 0,023



g de sólidos arrastrados por m^3 en C.N.

El gas de combustión desprovisto de sólidos resultante, que tiene un contenido significativo en dióxido de azufre, comprendido, por ejemplo, entre 0,15 y 0,20% en volumen, se suministra a la cámara de catálisis 24, en la que se hace pasar a través de un lecho relativamente poco profundo, de profundidad comprendida entre 10 y 23 cm, más o menos, de catalizador sólido en forma de partículas, por ejemplo un catalizador en gránulos que contenga pentóxido de vanadio, eficaz para oxidar catalíticamente el contenido en dióxido de azufre del gas de combustión, en presencia, del oxígeno elemental del mismo, a trióxido de azufre. La oxidación catalítica de dióxido de azufre a trióxido de azufre se efectúa a una temperatura relativamente elevada, tal como una temperatura comprendida entre 399 y 482°C, tal como una temperatura aproximadamente igual a 468°C, más o menos. De cuando en cuando, a medida que el lecho de catalizador tiende a obturarse, se limpia por separación y tamizado, o se limpia por otros métodos, tal como invirtiendo el flujo de gases a través del lecho, sometiendo el lecho a vibraciones para eliminar las partículas sólidas, o sometiendo el lecho a vibraciones e invirtiendo el flujo a través del lecho. El catalizador, limpiado de esta forma, es ya adecuado para su uso continuado.

Después de la operación de oxidación catalítica, el gas de combustión tratado resultante, que tiene ahora un contenido en trióxido de azufre sustancialmente aumentado, se desplaza a través de un medio adecuado de recuperación de calor, tal como una sección secundaria de caldera 25, donde pasa en contacto de intercambio de calor con los tu-

5 bos de intercambio de calor 26, a través de los cuales se
hace pasar agua para la generación de vapor de agua, por el
circuito que sale del distribuidor inferior 18b, conducto
28, bomba de circulación 29, conducto 30 y conducto de re-
torno 31, hasta el distribuidor superior 18a y tubos de cal-
dera 19.

10 Al pasar a través de la sección secundaria de cal-
dera 25, se reduce sustancialmente la temperatura del gas
de combustión tratado, tal como hasta una temperatura apro-
ximadamente igual a 288°C. El gas de combustión se hace pa-
sar después por un conducto 32, en contacto con y a través
de un precalentador Ljungstrom de aire 34, de tipo regenera-
tivo, en el se vuelve a reducir la temperatura del gas
de combustión, tal como hasta una temperatura comprendida
15 entre 71 y 138°C, para realizar la reacción del trióxido de
azufre con el vapor de agua del gas de combustión, para
formar ácido sulfúrico, reduciéndose la temperatura del gas
de combustión por debajo del punto de rocío del ácido sul-
fúrico allí presente, con el resultado de que el ácido sul-
fúrico así formado se condensa en forma de niebla dentro
20 del gas de combustión. Para mayor conveniencia, el precalen-
tador de aire 34 y otro equipo del procedimiento de la pre-
sente invención que está en contacto con niebla de ácido
sulfúrico y ácido recuperado, se fabrica con un material
25 resistente a la corrosión.

30 Como se indica en el dibujo, los conductos 14a y
14b están provistos de unos registros 14c y 14d, respectiva-
mente, para regular proporcionalmente el aire que pasa a
través de, o alrededor del precalentador 34. El precalenta-
dor de aire 34 se proporciona para precalentar por lo menos



una parte del aire de combustión suministrado a la zona de combustión 10 por el conducto 15, haciendo pasar en contacto con el mismo por lo menos el aire de combustión suministrado por los conductos 14 y 14b. El mecanismo de registro 5 17 sirve para controlar el flujo de aire del conducto 17a al conducto 35, de tal forma que la temperatura de los gases en el conducto 35 se puede mantener en el valor bajo deseado, en el caso de que estos gases salgan del precalentador 34 a una temperatura demasiado elevada.

10 La niebla de ácido sulfúrico, precipitada dentro del gas de combustión que pasa a través de y en contacto con el precalentador de aire 34, se desplaza por el conducto 35 hasta el separador de niebla 36, tal como un separador electrostático Cottrell. En el separador 36 se recupera 15 sustancialmente la totalidad, más del 99%, de la niebla de ácido sulfúrico, y se separa en forma de ácido sulfúrico líquido producido, por la tubería 38. Después de pasar a través del separador 36, el gas de combustión tratado se descarga a la atmósfera por la chimenea 39, conteniendo 20 los gases descargados menos de aproximadamente 0,02% en volumen (200 ppm) de dióxido de azufre, menos de aproximadamente 0,003 a 0,004% en volumen de trióxido de azufre, y estando sustancialmente desprovisto de sólidos arrastrados.

25 Según la temperatura a la que se reduce el gas de combustión al pasar a través del precalentador de aire 34, se produce y recupera un producto de ácido sulfúrico de mucha o poca concentración. La variación de la concentración del ácido sulfúrico con la temperatura del gas de 30 combustión, tomando como base un 6% de humedad en el gas de



combustión, se expone en la tabla adjunta.

	<u>Temperatura del gas de combustión, °C</u>	<u>Concentración de H₂SO₄ de equilibrio, con 6% de H₂O (fase gaseosa)</u>
5	71,1	62%
	82,2	67%
	93,3	71%
	104,4	75%
	115,6	77%
10	126,7	80%
	137,8	82%

En la exposición de la presente invención se ha dado cierto énfasis al tratamiento de gas de combustión de tal forma que se eliminan del mismo sustancialmente todos los sólidos arrastrados, tal como los constituyentes de ceniza, antes de hacer pasar el gas de combustión a través de y en contacto con el catalizador para oxidar el dióxido de azufre a trióxido de azufre. La distribución del tamaño de partículas y la influencia de las partículas sólidas de constituyentes de ceniza en el gas de combustión se exponen en un artículo publicado por P. Hodson en "Transactions of the American Society of Mechanical Engineers", Abril de 1955, titulado "Influencia de las partículas finas en la corrosión de las superficies del economizador y precalentador del aire por gases de combustión" ("Influence of fine Particles on Corrosion of Economizer and Air-Preheater Surfaces by Flue Gases"), y también en el artículo publicado por A.J. Tigges y H. Karlsson en "Transactions of the American Society of Mechanical Engineers", Febrero de 1956, titulado "Menores Temperaturas de salida del gas de combustión por elimina -



ción de los sólidos más allá del precalentador de aire"
("Lower Flue-gas Exit Temperatures through Removal of the
Solids ahead of the Air Preheater"). Las exposiciones de
estos artículos, particularmente respecto a cantidades y
5 distribución de tamaño de partículas de los constituyen-
tes de ceniza y la eliminación de estas partículas sólidas
del gas de combustión, se incorporan aquí y se hacen
parte de esta exposición.

Como será evidente para las personas versadas en
10 la materia, a la luz de la anterior exposición, se pueden
hacer en la práctica de la presente invención muchas mejo-
res, alteraciones y modificaciones, sin salir del espíritu
o ámbito de la misma.

La presente solicitud que corresponde a la presen
15 tada en los Estados Unidos de América, con fecha 15 de Ene-
ro de 1964, bajo el nº 337.798, se acoge a los beneficios
del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Indus-
trial.

20

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se pre
25 sentan para que sean objeto de la presente solicitud de Pa-
tente de Invención en España, por VEINTE años, son los si -
guientes:

1.- Un método de recuperar contenidos de azufre de
un gas de combustión a elevada temperatura que contiene par-
30 tículas sólidas arrastradas en él y dióxido de azufre gaseo-



so, trióxido de azufre gaseoso, oxígeno elemental y vapor de agua, caracterizado por separar las partículas sólidas arrastradas de dicho gas de combustión a elevada temperatura para producir un gas de combustión que contiene menos de sustancialmente 0,458 gramos por m³ de gas de combustión en condiciones normales, efectuar un contacto del gas de combustión con un catalizador eficaz para oxidar el contenido de dióxido de azufre de dicho gas de combustión en presencia de dicho oxígeno elemental en él hasta trióxido de azufre gaseoso, siendo realizada la oxidación catalítica de dicho dióxido de azufre a una elevada temperatura, reducir la temperatura del gas de combustión tratado resultante que tiene ahora un contenido de dióxido de sulfuro sustancialmente aumentado, para efectuar la reacción del trióxido de azufre con el vapor de agua en el gas de combustión para formar ácido sulfúrico, siendo la temperatura a la cual dicho gas de combustión es reducido inferior al punto de rocío del ácido sulfúrico en dicho gas de combustión, y recuperar el ácido sulfúrico condensado resultante.

2.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la temperatura a la cual es reducido el gas de combustión para efectuar la formación de ácido sulfúrico en el gas de combustión es sustancialmente 93°C.

3.- Un método según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que la oxidación catalítica del dióxido de azufre gaseoso hasta trióxido de azufre gaseoso es realizada a una temperatura en el margen de 399°C a 482°C.



4.- Un método según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado por el hecho de que la oxidación catalítica del dióxido de azufre gaseoso hasta trióxido de azufre gaseoso es efectuada haciendo pasar el gas de combustión en
5 contacto con una masa permeable de catalizador.

5.- Un método según la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que dicho catalizador es un catalizador que contiene pentóxido de vanadio.

6.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que
10 el gas de combustión es producido por la combustión de combustible que contiene azufre y produce partículas sólidas.

7.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que
15 la separación de las partículas sólidas arrastradas produce un gas de combustión que contiene menos de 0,023 gramos de constituyentes de ceniza por m³ de gas de combustión en condiciones normales.

8.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que
20 la temperatura a la cual es reducido dicho gas de combustión por debajo del punto de rocío de ácido sulfúrico está en el margen de 71°C a 138°C.

9.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que
25 la separación de las partículas sólidas arrastradas es efectuada haciendo pasar el gas de combustión a través de una zona de separación mecánica de contenidos de sólido del gas para efectuar la separación de una parte de los constituyentes sólidos de ceniza desde ella, haciendo pasar a
30



continuación el gas de combustión resultante que tiene ahora un reducido contenido de sólidos arrastrados a través de una zona de separación electrostática de los sólidos del gas para efectuar una separación sustancialmente completa de los
5 constituyentes sólidos de ceniza del gas de combustión para producir un gas de combustión sustancialmente desprovisto de sólidos.

10 10.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que dicho gas de combustión sometido a contacto con dicho material catalítico comprende una cantidad secundaria en el margen de 0,15-0,2%, en volumen de dióxido de azufre y en el que el vapor de agua de dicho gas de combustión está en exceso estequiométrico con respecto al contenido de óxido de
15 azufre de dicho gas de combustión para la producción de ácido sulfúrico a partir de él.

20 11.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que dicho gas de combustión a elevada temperatura que es sometido a la recuperación de contenidos de azufre está a una elevada temperatura en el margen de 427°C a 538°C.

12.- Un método de recuperar contenidos de azufre de un gas de combustión a elevada temperatura.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

302045

16



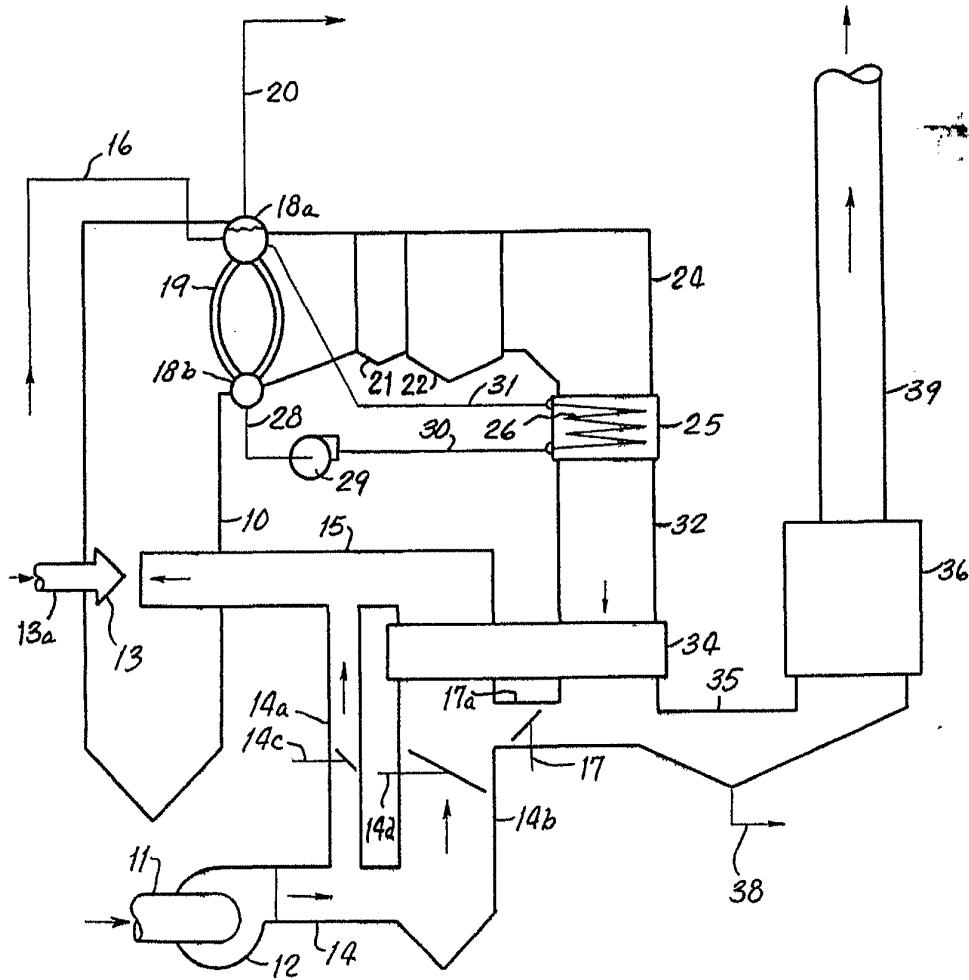
La presente Memoria consta de diecisiete hojas,
escritas a máquina por una sola cara,

Madrid, 16 MAR 1965

Alberto de Ezaburo
Por Poder

308046

PPR *M. G.*



Alberto de Elabruñ
Por Poder