

7 JUN 1965



315929

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

CERTIFICADO DE ADICION

e n

E S P A Ñ A

a nombre de METALLGESELLSCHAFT ALTIENGESSELLSCHAFT, entidad alemana, establecida en Reuterweg 14, Frankfurt (Main), República Federal Alemana, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL NUM. 314.488", solicitada el 22 de Junio de 1.965, por: "Un procedimiento para la transformación catalítica de gases que contienen SO_2 ".

La oxidación catalítica del SO_2 para su transformación en SO_3 debe proporcionar grados de transformación lo más elevados posible, tanto por motivos económicos, como también por razones de evitar que el aire se impurifique con el SO_2 .

5 Por motivos de mantener el aire puro, es incluso preciso elevar el grado de transformación hasta valores, que de otro modo no se tendería a conseguir por razones puramente económicas. De ello nace la necesidad de conseguir este aumento de transformación de manera lo más económica posible.

10

Como la mayoría de los procedimientos conocidos de

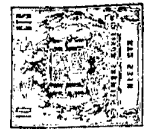
313029



catalisis en hornos de contacto, con varias rejillas de con -
tacto y absorción de una sola fase del SO_3 formado en la cata
lisis, proporcionan grados de transformación de tan sólo 96 a
98%, ha sido propuesto ya, llevar a cabo la absorción del SO_3
5 en varias fases. La absorción intermedia del SO_3 impide con
ello el ajuste del estado de equilibrio de la ley de acción
de masas, influyendo la reacción en el sentido de una trans -
formación favorable del SO_2 en las fases de contacto siguien -
tes, con lo que se consigue una reacción total más favorable.

10 En este terreno han sido hechas ya varias proposicio
nes, que pretendían una transformación previa lo más elevada
posible, de aproximadamente 90% y más, en la primera fase de
absorción. Ahora bien, la mayoría de estas proposiciones no
pudieron llegar a imponerse en la práctica, debido a que los
15 procedimientos basados en el empleo de gases purificados y,
por lo tanto, presentes a una temperatura inicial inferior a
100 grados C, no podían ser puestos en práctica con una autar
quía térmica, por lo que trabajaban de manera antieconómica
o bien requerían gastos de instalación antieconómicos, no pu
20 diendo tampoco salvarse las dificultades técnicas de procedi
miento para mantener el equilibrio térmico.

Son conocidos asimismo procedimientos de absorción
intermedia, que trabajan conforme al principio de la catali -
sis en húmedo, es decir, que la catalisis no parte de gases
25 puros y secos con contenido de SO_2 , sino de gases que, o bien
contienen ya vapor de agua, o a los que se añade vapor de
agua de diversas maneras. Sin embargo, estos procedimientos
de catalisis en húmedo adolecen del inconveniente, de que el
 SO_3 formado es muy difícil de ser absorbido desde los gases
30 húmedos, por lo que se desprenden nieblas de SO_3 , que incluso



con un gran lujo de aparatos adicionales, únicamente pueden ser eliminadas de manera incompleta, o bien requieren gastos de instalación muy elevados.

5 Hasta hace poco no han sido dados a conocer procedimientos que vencían los inconvenientes de estas proposiciones, haciendo posible una absorción intermedia económica y con autarquía térmica.

10 Estos procedimientos parten de gases de tostación purificados y secados, con un contenido de SO_2 de 9 a 12%, consiguiéndose con ellos grados de transformación superiores a 99,5%. Los gases de partida se caldean en intercambio o permutación térmica con los gases terminados de catalizar o precatalizados procedentes de la última y de la primera fase o etapa de contacto, que está constituida por dos rejillas de
15 contacto, hasta la temperatura inicial de la rejilla de contacto primera y se introducen en ella. Entre las rejillas de contacto primera y segunda, tiene lugar un enfriamiento de los gases de contacto mediante la insuflación de gas frío. Los gases precatalizados de la fase de contacto primera, son
20 enfriados mediante permutación térmica con los gases de partida precalentados, siendo puestos a la temperatura inicial de la fase de contacto segunda, y salen de dicha fase de contacto con un grado de transformación de 80 a 90%, para pasar a un permutador térmico, donde son enfriados a 175 - 215 grados C por los gases salientes de la absorción intermedia. A
25 continuación tiene lugar la absorción intermedia del SO_3 formado, mediante ácido concentrado del absorbedor. Los gases salientes son puestos a la temperatura inicial de la fase de contacto tercera mediante permutación térmica con los gases
30 precatalizados calientes, de la segunda etapa de contacto,

374029

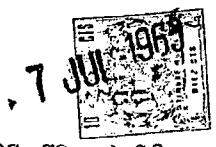


siendo conducidos a dicha fase para la transformación final. Seguidamente, se realiza la absorción del contenido restante de SO_3 en el absorbedor final.

Un procedimiento no perteneciente al estado conocido de la técnica, parte asimismo de gases purificados y secos con un contenido de SO_2 superior a 9%, consiguiéndose con él no solamente la autarquía térmica del sistema, sino incluso un exceso aprovechable de calor. Los gases precatalizados, salientes de la fase de contacto primera, son enfriados, antes de penetrar en la absorción intermedia, que funciona a temperaturas de 170 a 250 grados C mediante permutación térmica en una primera etapa de intercambio de calor intermedia, con los gases de la absorción intermedia, liberados de SO_3 , y seguidamente en una fase segunda de permutación térmica, hasta conseguir que su contenido de calor, junto con la cantidad de calor absorbida de los gases en la absorción intermedia, proporcione una temperatura de salida de los gases del absorbedor intermedio que corresponda aproximadamente a la temperatura de trabajo de la absorción intermedia. La cantidad de calor ganada con ello, se utiliza de manera provechosa en otro permutador térmico, por ejemplo, para el precalentamiento del agua de alimentación.

Otro procedimiento, tampoco perteneciente al estado actual de la técnica, permite el tratamiento de gases con 9% de contenido de SO_2 , subsistiendo asimismo un sistema autártico térmico. Los gases precatalizados que salen de la fase de contacto primera, son enfriados hasta una temperatura correspondiente aproximadamente a la temperatura de trabajo de la absorción intermedia, antes de que penetren en dicha absorción intermedia que trabaja a 170 a 250 grados C, en

315029



una fase intermedia de permutación térmica con los gases de la absorción intermedia liberados de SO_3 y, seguidamente, en una segunda fase de permutación térmica, con el gas frío de entrada, que contiene SO_2 .

5 Ha sido propuesto ya también, conducir la reacción en la primera fase de contacto de modo que se obtengan grados bajos de transformación.

10 Así, es conocido un procedimiento, en el que a una determinada cantidad de vapor de agua se le agregan gases de combustión de azufre, teniendo entonces lugar una transformación de 65% en una primera fase de contacto, y enfriándose los gases pretransformados, que contienen vapor de agua, lentamente hasta una temperatura inferior al punto de rocío, mediante la utilización de permutadores térmicos. Este procedimiento adolece del inconveniente de que el enfriamiento, a efectos de evitar la formación de nieblas, tiene que realizarse muy lentamente, por lo que los permutadores térmicos tienen que ser muy grandes y, por lo tanto, antieconómicos, presentándose además problemas de corrosión, que apenas pueden ser solucionados, o bien tan sólo en condiciones antieconómicas.

15 Otro procedimiento conocido tiende a conseguir un grado de transformación previo de 70 a 90%. Este procedimiento parte asimismo de gases de combustión de azufre, que poseen un contenido de SO_2 de 8 a 15%, y precisa para cubrir las necesidades de calor, todo el contenido térmico de los gases de partida, calientes a más de 700 grados C.

20 Ha sido propuesto también desvanecer los reparos puestos por el mundo técnico a un grado de transformación previo de 60 - 80% y a la absorción intermedia con ácido sulfúrico.

3-1029



fúrico concentrado, basados en la creencia de que en esta forma de trabajo no se pueden evitar las nieblas fuertemente corrosivas de ácido sulfúrico producidas, ni eliminarlas siquiera mediante filtros adicionales de coque, aduciendo para ello que en una primera fase de contacto son transformados hasta un 25 a 40% de gases de combustión de azufre especialmente concentrados y húmedos, con al menos 10% de SO_2 , que la absorción intermedia del SO_3 formado se realiza con un ácido sulfúrico diluido, de a lo sumo 93%, y que el calor sensible del gas es transformado en calor latente de evaporación, para de este modo evaporar el agua contenida en el ácido y aumentar el contenido de agua del gas. De esta manera se trata de formar nieblas de ácido sulfúrico, que pueden ser separadas por medio de filtros corrientes, tales como, por ejemplo, filtros de coque. Este procedimiento precisa gases de combustión de azufre calientes, concentrados y húmedos, para la autarquía térmica. Si bien se puede localizar la aparición de nieblas corrosivas de ácido sulfúrico, no pueden éstas, no obstante, ser evitadas. Otro inconveniente estriba en que se obtiene una parte considerable de ácido sulfúrico diluido.

Un procedimiento no perteneciente al estado conocido de la técnica, permite el tratamiento de gases pobres, fríos purificados y secados, con un contenido de SO_2 inferior a 9% para lo cual se refuerza el contenido de SO_2 del gas, antes de su penetración en la cámara de contacto, mediante la adición de gases calientes de combustión de azufre, después del permutador térmico final, de modo que la suma del calor de combustión y del calor de oxidación del SO_2 procedente de la combustión del azufre, sea al menos suficiente para cubrir la pérdida de calor en la absorción intermedia.



La patente principal Nº 314.488 se refiere a un procedimiento para la transformación en dos fases y la absorción de gases con contenido de SO_2 , fríos, purificados y secados, con un contenido de SO_2 de 5,5 a 9%, obtenidos especialmente en la tostación de minerales que contengan azufre, en un sistema de contacto autártico térmicamente, con un grado de transformación previo de los gases en la primera fase de contacto de 70 a 80%, obtención de un ácido sulfúrico concentrado de 98 a 98,5% en la absorción intermedia, y un grado de transformación final de todo el contenido de SO_2 superior a 99,5%, no produciéndose nieblas molestas y corrosivas de ácido sulfúrico que tengan que ser eliminadas por medio de dispositivos especiales de filtrado, y manteniéndose las superficies de permutación térmica dentro de límites de tamaños tolerables económicamente.

La ventaja principal de este procedimiento frente a los procedimientos de absorción múltiple con elevado grado de transformación previo, hasta ahora realizables en la práctica, reside en los gastos de instalación, que se reducen considerablemente. Así, por ejemplo, asciende el ahorro en masa de contacto a aproximadamente 30% u 80 l/ton. de monohidrato, puesto que únicamente se precisan aproximadamente 40 l. de masa de contacto por tonelada de monohidrato en la fase de contacto primera. Además, se reducen los gastos de construcción para las cámaras de contacto.

Este procedimiento consiste en la utilización de dos rejillas de contacto en cada una de las dos fases de contacto, en la absorción intermedia del SO_3 formado después de la fase de contacto primera, con ayuda de ácido sulfúrico muy concentrado, en la disposición de permutadores térmicos detrás de

313029



cada rejilla de contacto, precalentándose hasta aproximada -
mente 340°C la cantidad principal del gas frío entrante en
el permutador térmico final mediante permutación térmica
con los gases terminados de catalizar, después de lo cual
5 es puesta a la temperatura inicial de la primera rejilla de
contacto en un permutador térmico intermedio, mediante per-
mutación térmica con los gases precatalizados de la rejilla
de contacto primera, mientras que la corriente parcial más
pequeña de los gases entrantes es llevada en un permutador
10 térmico intermedio, en intercambio térmico con los gases que
contienen SO_2 y que salen de la tercera rejilla, los cuales
son así enfriados hasta la temperatura de trabajo de la úl-
tima rejilla de contacto hasta aproximadamente la misma tem-
peratura de entrada de la corriente principal en el permuta-
15 dor térmico intermedio y, seguidamente, son reunidos con és-
ta, antes de la entrada en el permutador térmico intermedio.
Los gases con contenido de SO_3 , que salen de la fase de con-
tacto primera después de reaccionar en aproximadamente 70 a
80%, son enfriados a aproximadamente 140 grados C en un per-
20 mutador térmico, contra los gases liberados de SO_3 proceden-
tes de la absorción intermedia, con lo que estos gases libe-
rados de SO_3 , son puestos a la temperatura de trabajo de la
tercera rejilla de contacto. La absorción intermedia tiene
lugar en las instalaciones de absorción conocidas, empleán-
25 dose como líquido de absorción ácido sulfúrico muy concen-
trado, preferentemente de 98 a 98,5%. No es preciso inter-
calar filtros adicionales, puesto que prácticamente no se
presentan nieblas de ácido sulfúrico.

30 Conforme a una forma de realización preferente de
este procedimiento, se agrega otra corriente parcial del gas



frio de partida a los gases precatalizados calientes que se -
 len de la primera rejilla de contacto, antes de que entren en
 el permutador térmico intermedio, utilizándose para ello una
 cámara mezcladora. Esta corriente parcial asciende a aproxima
 5 damente 8 a 10% de la cantidad total del gas de partida, y ha
 ce que baje la temperatura de los gases precatalizados desde
 alrededor de 595 a 610 grados C, hasta aproximadamente 505 a
 550 grados C. Este pequeño descenso de temperatura hace posi
 ble la utilización de materiales normales, tales como hierro
 10 forjado, para la construcción del permutador térmico interme
 dio, mientras que a las temperaturas de salida del gas preca
 talizado, se precisan ya aceros especiales.

Una segunda forma preferente de realización, consis
 te en conducir otra corriente parcial del gas frio de partida,
 15 de aproximadamente 7 a 15%, a una segunda fase del permutador
 térmico entre las dos fases de contacto, en precalentar dicha
 corriente parcial a alrededor de 80 a 100 grados C, y en in
 troducir el gas, a continuación de otro calentamiento hasta
 la temperatura de trabajo de la primera o de la segunda reji
 20 lla de contacto, en la rejilla de contacto correspondiente.
 Esta forma de trabajo permite, especialmente tratándose de
 gases muy pobres, una puesta en práctica del procedimiento
 con autarquía térmica.

En otra realización del procedimiento conforme a
 25 la patente principal, se ha descubierto que la disposición
 en ella propuesta de la cámara de contacto y de los permuta
 dores térmicos, es apropiada también ventajosamente para la
 catalisis de gases de combustión de azufre con un contenido
 de SO₂ de 8 a 11%, siendo el permutador térmico de entre la
 30 primera y segunda rejilla de contacto, así como el permuta-

315029

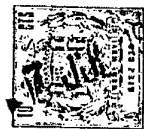


5 dor térmico de entre la tercera y cuarta rejilla de contac-
to, cargados con aire refrigerante secado, que a continua-
ción es introducido en el horno de combustión de azufre en
calidad de aire de combustión precalentado. La segunda fase
del permutador térmico de entre las dos fases de contacto,
así como el permutador térmico final, reciben forma de cal-
dera de calor perdido, por ejemplo, de precalentadores de
agua de alimentación, proporcionando, junto con las canti-
dades de calor obtenidas en los dos permutadores térmicos
intermedios, un considerable excedente de calor del siste-
10 ma.

15 Es asimismo posible realizar la permutación térmi-
ca o el enfriamiento intermedio entre las rejillas de contac-
to 1 y 2, así como entre las 3 y 4, en una forma tal, que la
cantidad de calor evacuada sea aprovechada, por ejemplo, pa-
ra la generación de vapor, para el recalentamiento de vapor
o para el precalentamiento de agua. En este caso se suprime
el precalentamiento del aire de combustión y la combustión
del azufre se realiza con aire frío.

20 Igualmente se puede realizar la segunda fase del
permutador térmico de entre la primera y la segunda fase de
contacto, en forma de precalentador de aire para el aire de
combustión. Además, se puede prever, en lugar del generador
de vapor de detrás de la última rejilla de contacto, también
25 un precalentador de aire para el aire de combustión.

30 Además de las ventajas citadas ya en la patente
principal Nº 314.488, se puede aumentar todavía más el ren-
dimiento de vapor en el sistema, dando a la segunda fase del
permutador térmico de entre la primera y segunda rejilla de
contacto, forma de generador de vapor o precalentador de aire.



Realizando el absorbedor intermedio en forma de
absorbedor de inmersión, mientras al mismo tiempo se trabaja
con una elevada temperatura del ácido, de aproximadamente
200 grados C, se puede conseguir otra ganancia considerable
de calor, por ejemplo, para la producción de vapor.

El procedimiento de acuerdo con el invento será ex
plicado a continuación con más detalle y a manera de ejemplo,
con ayuda del dibujo.

El gas producido en la cámara de combustión de azu-
fre 1 con una temperatura de 1150 grados C y un contenido de
SO₂ de 10%, es conducido a través de la conducción 2 a la cal-
dera de calor perdido 3, donde es enfriado. A través de la con-
ducción 4, pasa a aproximadamente 420 grados C a la primera re-
jilla de contacto 5 de la cámara de contacto 6, abandona esta
rejilla de contacto a través de la conducción 7 y con una tem-
peratura de alrededor de 600 grados C, y es enfriado en la cá-
mara de mezcla 8 con aire frío seco alimentado a través de la
conducción 9 a 50 a 60 grados C, para pasar a través de la con-
ducción 10 al permutador térmico 11. Aquí es enfriado a 460
grados C el gas precatalizado, en permutación térmica con aire
frío, que es suministrado por el ventilador 12 a través de la
conducción 13, al permutador térmico 11, siendo hecho salir
por la conducción 14, y dicho gas precatalizado es introduci-
do a través de la conducción 15, en la segunda rejilla de con-
tacto 16. El gas, más catalizado, es conducido con una tempe-
ratura de aproximadamente 515 grados C y un grado de transfor-
mación de 86%, a través de la conducción 17, al permutador tér-
mico intermedio 18 y al precalentador de agua de alimentación
19, es enfriado a 170 grados C y, a través de la conducción
20, llevado al absorbedor intermedio 21. Los gases liberados

34029



de SO_3 abandonan el absorbedor intermedio 21 con aproximada-
mente 70 grados C a través de la conducción 22, son vueltos
a calentar en el permutador térmico intermedio 18 a 420 gra-
dos C, y se introducen en la tercera rejilla de contacto 24,
5 a través de la conducción 23. A través de la conducción 25,
penetran los gases, con una temperatura de 460 grados C, en
el permutador térmico 26, donde son enfriados a 400 grados C
mediante aire frío alimentado a través de la conducción 27 y
evacuado a través de la conducción 28, y son introducidos en
10 la última rejilla de contacto a través de la conducción 29.
Los gases terminados de catalizar, abandonan la cámara de
contacto 6 con una temperatura de aproximadamente 405 grados
C y un grado total de transformación de 99,6%, son enfriados
a alrededor de 170 grados C en el precalentador de agua de
15 alimentación 32, conducidos a través de la conducción 33 al
absorbedor final 34, liberados allí del contenido de SO_3 , y
evacuados a través de la conducción 35.

El aire de refrigeración que sale del permutador
térmico 11 a través de la conducción 14, se une con el aire
20 de refrigeración saliente del permutador térmico 26 a través
de la conducción 28, y pasa por la conducción 36 con 300 gra-
dos C, en calidad de aire de combustión precalentado, a la
cámara de combustión de azufre 1.

La presente solicitud que corresponde a la presen-
25 tada en la República Federal Alemana, con fecha 8 de Julio
de 1.964, bajo el Nº M 61.638 IVa/12i, se acoge a los bene-
ficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad
Industrial.

315020



- N O T A -

5 Los puntos de invención propia y nueva que se pre -
sentan para que sean objeto de la presente solicitud de Cer -
tificado de Adición, son los siguientes:

1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente
principal n.º 314.488, solicitada el 22 de Junio de 1.965, por:
"Un procedimiento para la transformación catalítica de gases
10 que contienen SO_2 ", con un contenido de SO_2 de 8 a 11%, en SO_3
y/o ácido sulfúrico, con absorción intermedia del contenido de
 SO_3 formado en la primera fase de contacto y enfriamiento in-
termedio de los gases que contienen SO_3 , caracterizadas por -
que el grado de absorción en la primera fase de contacto antes
15 de la absorción intermedia, se ajusta a 70 a 90% del conteni-
do total de SO_2 del gas de partida.

2.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, ca-
racterizadas porque la absorción intermedia se lleva a cabo
con ácido sulfúrico muy concentrado, de aproximadamente 98 a
20 98,5%, en calidad de líquido de absorción.

3.- Mejoras de acuerdo con las reivindicaciones 1 y
2, caracterizadas porque ambas fases de contacto están consti-
tuídas por dos rejillas de contacto.

4.- Mejoras de acuerdo con las reivindicaciones 1 -
25 3, caracterizadas porque los gases que contienen SO_3 se en -
frían, entre la tercera y la cuarta rejilla de contacto, a la
temperatura de trabajo de la cuarta rejilla de contacto, por
medio de permutación de calor con aire frío seco.

5.- Mejoras de acuerdo con las reivindicaciones 1 -
30 4, caracterizadas porque los gases que contienen SO_3 , son en-

34029



friados, entre la primera y la segunda rejilla de contacto, a la temperatura de trabajo de la segunda rejilla de contacto, por medio de permutación de calor con aire frío seco.

5 6.- Mejoras de acuerdo con las reivindicaciones 4 y 5, caracterizadas porque el aire de refrigeración se emplea como aire de combustión para la combustión del azufre.

10 7.- Mejoras de acuerdo con las reivindicaciones 1, 6, caracterizadas porque los gases que contienen SO_3 y que salen de la primera fase de contacto, son enfriados, antes de la absorción intermedia, a la temperatura de trabajo de la absorción intermedia, primeramente en un permutador térmico y permutando calor con los gases de la absorción intermedia, liberados de SO_3 , y seguidamente en un generador de vapor.

15 8.- mejoras de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 7, caracterizadas porque los gases que contienen SO_3 , terminados de catalizar, son enfriados en un generador de vapor a la temperatura de trabajo de la absorción final.

20 9.- Mejoras de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 8, caracterizadas porque los gases de combustión son enfriados en un generador de vapor a la temperatura de trabajo de la primera rejilla de contacto.

25 10.- Mejoras de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 9, caracterizadas porque los gases de la primera rejilla de contacto, que contienen SO_3 , son enfriados, antes de penetrar en el permutador térmico, a una temperatura de 565 a 550 grados C, mediante la adición de aire frío.

30 11.- Mejoras de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 10, caracterizadas porque la permutación térmica de los gases que contienen SO_3 , tiene lugar en generadores de vapor,

315029



entre la primera y segunda, así como entre la tercera y cuarta rejilla de contacto.

5 12.- Mejoras de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 11, caracterizadas porque la segunda fase del permutador térmico intermedio de entre las dos fases de contacto, es empleado para el calentamiento de aire.

10 13.- Mejoras de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 12, caracterizadas porque la masa de contacto de la primera fase de contacto, asciende a 40 l/ton - día de manohidrato.

14.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 314.488, solicitada el 22 de Junio de 1.965, por: "Un procedimiento para la transformación catalítica de gases que contienen SO_2 ".

15 Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

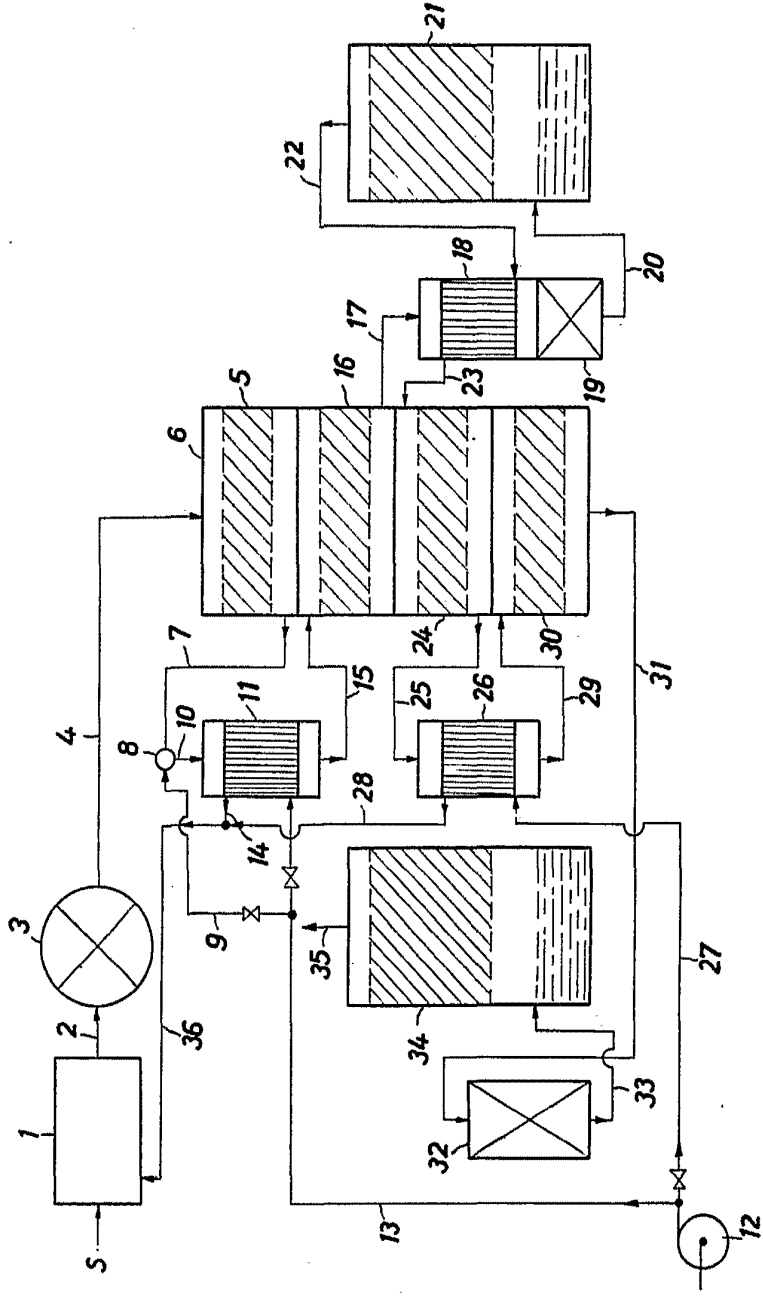
La presente Memoria consta de quince hojas, escritas a máquina por una sola cara.

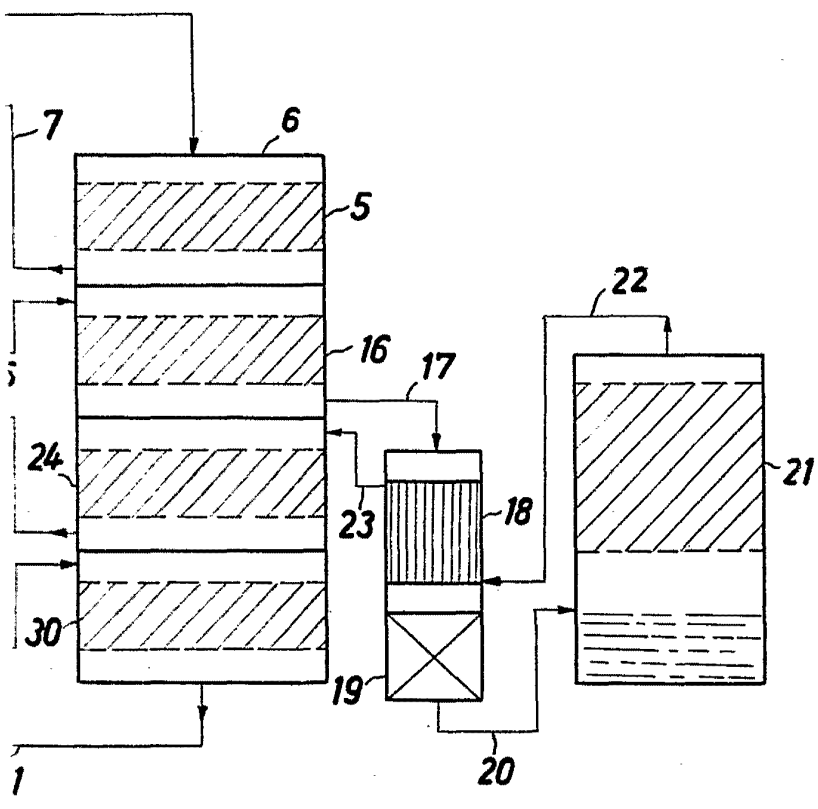
Madrid, 7 JUL. 1965

Alberto de Lizasoain
Per Páez



Ateliers de Embouts
Paris





Alberto de Elencure
Por Fozis