

360649

PATENTE DE INVENCION

25 NOV. 1968

Le A 11 148-Sp.

Memoria Descriptiva



1968

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACION
CATALITICA DE SO_2 a SO_3

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk,
Alemania.

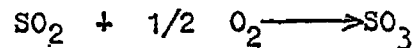
La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la oxidación catalítica de gases que contienen un elevado porcentaje de SO_2 .

En la producción de ácido sulfúrico según el procedimiento de contacto, se quema a una tempera-

5.



- tura apropiada dióxido de azufre técnicamente producido en mezcla con aire en exceso sobre catalizadores, por ejemplo catalizadores de pentóxido de vanadio-óxido de silicio. El material de contacto ha de ser llevado por los gases a reaccionar a una determinada temperatura mínima, a la llamada temperatura de arranque, que, para cada masa de contacto técnica según su composición y procedimiento de preparación, puede tener un valor distinto, por ejemplo de 450°C. Debajo de esta temperatura de arranque, la reacción se desarrolla en la forma siguiente:



- con una velocidad y un desarrollo de calor insuficiente, con el resultado de que la misma se para. En el paso del gas por la masa de contacto se produce calentamiento, y es decir, proporcional al grado de reacción. A una determinada temperatura dependiente de la composición inicial del gas, por ejemplo a 580°C, la reacción se para, en vista de que a esta temperatura la velocidad de formación del trióxido de azufre es exactamente igual a su velocidad de descomposición. A fin de conseguir en cada etapa de contacto un rendimiento más grande posible, el margen de temperatura, vale decir, la diferencia de la temperatura entre la temperatura de entrada del gas en el catalizador y la temperatura de equilibrio ha de mantenerse cuanto más grande posible, lo que es factible tan solo mediante una temperatura baja de entrada.

Por ello, en plantas de contacto con aislamiento térmico óptimo, se elige la temperatura de arranque arriba definida del material de contacto como temperatura de entrada del gas.



1936

- Si ahora el gas conteniendo SO_2 utilizado para la reacción tiene un elevado contenido de SO_2 - en equipos modernos se aplican contenidos de SO_2 de un 8% y más - particularmente en la primera etapa, son liberadas considerables cantidades de calor, con el resultado de que la temperatura puede sobrepasar fácilmente el límite admitido. Sin medidas especiales ocurren temperaturas muy superiores a 600°C . A tales temperaturas ya existe la posibilidad de que los catalizadores sean dañados, dejando aparte el detalle de que temperaturas demasiado elevadas someten los dispositivos a fuerte esfuerzo.
- 5.
- 10.
- Ya es conocido bajar la temperatura en las etapas de contacto mediante la introducción de gases fríos. También es conocido el desvío indirecto de calor mediante intercambiadores de calor instalados. Sin embargo, a menudo estas medidas son insuficientes para evitar principalmente un sobrecalentamiento local de la masa de contacto, sobre todo en el caso de aplicarse gases con un contenido de SO_2 de un 9% y más.
- 15.
- 20.
- Ahora bien se ha encontrado un procedimiento para la oxidación catalítica de SO_2 a SO_3 en varias etapas de contacto, el cual se caracteriza porque una parte de los gases a reaccionar, después de su calentamiento previo a por lo menos la temperatura de arranque, se hace pasar por una masa de contacto auxiliar antepuesta a la masa de contacto principal con una velocidad de flujo tal que las temperaturas en la masa de contacto auxiliar no excedan de 600°C ; los gases salientes de la masa de contacto auxiliar se enfrían con una cantidad de gases conteniendo SO_2 tal que la temperatura de los gases de
- 25.
- 30.



mezcla no sea inferior a la temperatura de arranque de la masa de contacto principal, y el SO_2 contenido en el gas mixto se hace reaccionar ampliamente en la masa de contacto principal del modo conocido como para formar SO_3 .

5.

Mediante estas medidas, se evita en forma económica un calentamiento excesivo de las etapas de contacto, aprovechándose al mismo tiempo la cantidad de calor liberado en forma económica. A fin de mantener la temperatura de salida de los gases en la masa de contacto auxiliar a un valor de aproximadamente 600°C , son necesarias velocidades de flujo de aproximadamente 0,6 a 2 m/seg., alcanzándose aproximadamente un 30% hasta un 90% de la reacción de SO_2 teóricamente posible.

10.

15.

La temperatura de entrada de los gases en la masa de contacto auxiliar no debe ser inferior a la temperatura de arranque de la masa de contacto principal y, por consiguiente, tendrá según el tipo de la masa de contacto principal un valor de 420 a 450°C . Por razones de seguridad, sin embargo, se puede sobrepasar este valor en un 10% hasta un 30%, según sea el aislamiento térmico de la planta y según la diferente composición de los gases disponibles que contienen el SO_2 . Los gases salientes de la masa de contacto auxiliar son mezclados con gases conteniendo SO_2 fríos o tan solo parcialmente precalentados, de tal modo que la temperatura de entrada de los gases en la masa de contacto principal corresponde a la temperatura de arranque del material de contacto.

20.

25.

30.

También en este caso, por razones de seguri-



- dad, en forma conocida la temperatura puede ser por unos grados más alta (hasta aproximadamente 20°C). De esta manera, se obtiene un gas mixto con una reacción previa de aproximadamente un 10% hasta un 30%. El gas mixto entonces se hace reaccionar ampliamente en forma conocida en la masa de contacto principal en una o varias etapas para formar SO_3 , sin que en cualquier punto del horno de contacto ocurran temperaturas inadmisiblemente elevadas, por ejemplo temperaturas superiores a 600°C . La masa de contacto principal está subdividida en forma conocida en dos o más escalones o etapas, preferiblemente con la interposición de intercambiadores de calor o de dispositivos equivalentes.
- 5.
- 10.
- Además es posible proveer, en forma conocida,
- 15.
- en una de estas etapas, preferiblemente delante de la última etapa de contacto, una absorción intermedia, por ejemplo, según el procedimiento de la Patente norteamericana No. 3.259.459. Se puede aplicar este modo operativo para cualquiera de los conocidos catalizadores para la reacción de SO_2 a SO_3 . De preferencia, se emplean catalizadores de vanadio. En las etapas de contacto individuales pueden emplearse catalizadores iguales o distintos.
- 20.
- En el contacto auxiliar o previo, preferiblemente se emplean catalizadores a base de vanadio en una forma física que ofrecen una resistencia más pequeña posible al flujo, por ejemplo en forma de anillos u otra similar.
- 25.
- La fuente para el gas conteniendo SO_2 es arbitraria. Se pueden emplear gases de calcinación de
- 30.



- pirita, gases de calcinación de blenda de zinc (sulfuro de zinc) o de otros sulfuros, gases de disociación de sulfatos, gases de combustión de azufre, etc. El tratamiento previo de los gases que contienen SO_2 , depende de la producción de los gases y de las demás condiciones locales. Por ejemplo, se puede calentar en la forma usual primeramente una parte de los gases de calcinación de pirita purificados, introducir la porción necesaria de los gases precalentados en la masa de contacto auxiliar y mezclar la otra porción precalentada con gases de calcinación fríos e introducir esta mezcla en los gases salientes de la masa de contacto auxiliar para su enfriamiento hasta la temperatura de arranque necesaria. Sin embargo, también es posible calentar previamente los gases de calcinación fríos a distintas temperaturas, de modo que entonces la introducción de gases fríos no hace falta. En el caso de emplearse gases de combustión de azufre, por regla general, se enfriarán dos corrientes parciales hasta distintas temperaturas. Además es posible realizar la oxidación con gases de combustión de azufre y gases de calcinación de pirita o gases de disociación de la descomposición de sulfato, de lo que resultan entonces posibilidades ulteriores del modo operativo arriba descrito, o bien se pueden suministrar los gases de combustión de azufre tan solo a la masa de contacto auxiliar, a fin de mezclar estos entonces delante de la masa de contacto principal con gases de calcinación o de disociación que fueron llevados a la temperatura correspondiente.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



25 NOV. 1958

Además es posible introducir, de un modo conocido, en las etapas de contacto individuales gases frios conteniendo SO_2 o aire, a fin de efectuar así un enfriamiento ulterior de la masa de contacto.

5. Con referencia a la Figura.1 de los dibujos acompañados, se describe el procedimiento según la invención, en base al ejemplo de la aplicación de un gas de calcinación. En esta forma de realización, después de una reacción amplia del SO_2 (aproximadamente un 90%),
10. los gases son sometidos a una absorción intermedia y subsiguientemente se los hacen reaccionar en una última etapa de contacto hasta aproximadamente un 99,7%. Detalles del procedimiento son descritos por ejemplo en la Patente alemana publicada No. 1.136.988.
15. Primeramente el gas de calcinación es precalentado en el intercambiador de calor A_1 y entonces es subdividido en dos corrientes parciales. Una de estas corrientes es conducida por vía de un segundo intercambiador de calor A_2 y de un medidor de cantidad M_1 a la
20. masa de contacto auxiliar VK, mientras que la otra corriente, sin pasar por el segundo intercambiador de calor A_2 , por vía del medidor de cantidad M_2 , en B es mezclada con el gas proveniente de la masa de contacto auxiliar y parcialmente reaccionado, para ser introducida
25. entonces en la primera etapa de la masa de contacto principal HK_1 . Los gases salientes de la primera etapa de la masa de contacto son conducidos al intercambiador de calor A_2 y entonces, después de pasar para su reacción ulterior por la segunda etapa de la masa de contacto principal HK_2 , son enfriados en el intercambiador
- 30.



D.V. 4338

de calor A_3 .

Entonces los gases enfriados son conducidos al absorbedor intermedio ZA, en el cual es removido el H_2SO_4 formado.

5. Los gases que todavía contienen SO_2 son entonces calentados nuevamente en el intercambiador de calor A_3 y son conducidos a la última etapa de contacto HK_3 . Los gases que salen de la última etapa de contacto HK_3 son entonces conducidos por vía del intercambiador de calor A_1 al absorbedor final EA.

10.

Naturalmente, es posible también apartarse del modo operativo arriba descrito, pudiendo variarse no solamente la interconexión de los elementos individuales.

15.

Con referencia a la Figura 2, se describe el procedimiento en base a la aplicación de gases de combustión de azufre. El gas conteniendo SO_2 producido en el quemador de azufre BR, es conducido a través de un economizador E y de ahí una corriente parcial es suministrada por vía del medidor de cantidad M_1 a la masa de contacto auxiliar VK.

20.

Otra porción del gas conteniendo SO_2 pasa por el medidor de cantidad M_2 , es enfriada con aire por el intercambiador de calor A_1 y es mezclada en B con el gas proveniente de la masa de contacto auxiliar VK. La mezcla es conducida entonces a la masa de contacto principal HK. La reacción ulterior procede entonces en forma conocida con o sin absorción intermedia.

25.

30.

A continuación se explica el procedimiento más detalladamente en base a algunos ejemplos.



EJEMPLO 1.

El ensayo fué realizado en el equipo de acuerdo con la Figura 1: Un gas conteniendo SO_2 producido por calcinación de pirita, con un contenido de un 9,5% de SO_2 y de un 8,7% de oxígeno, fue calentado por los intercambiadores de calor A_1 y A_2 a aproximadamente 450°C . Este gas fué conducido a través de una capa de un espesor de 20 cm de un catalizador granulado de V_2O_5 - masa de contacto auxiliar VK - con una velocidad de aproximadamente 1,2 m/seg. (calculada sobre el espacio interior). En ésto, el SO_2 contenido en el gas fue transformado hasta aproximadamente un 30% en SO_3 , y el gas salió del contacto auxiliar con una temperatura de 530°C . El mismo fue mezclado con gas de calcinación que se tomó del intercambiador de calor A_1 con 250°C , de modo que se obtuvo una temperatura de la mezcla de 450°C . Para ello eran necesarios un 71,5% por volumen del gas proveniente del contacto auxiliar y un 28,5% del gas proveniente del intercambiador de calor A_1 . En la mezcla de gas estaba presente tan solo un 21,4% del SO_2 original en forma de SO_3 . La mezcla de gas fue introducida entonces en el horno de contacto de varias etapas HK en la forma usual. Después del paso por la primera etapa del horno de contacto principal, por el cual la mezcla de gas pasó con una velocidad de 0,3 m/seg, un 72% del SO_2 originalmente presente fue transformado en SO_3 ; la temperatura en el lado de salida de esta primera capa de contacto principal era de 595°C . Sin la reacción previa, esta temperatura hubiera sido superior a 620°C .



La reacción ulterior procedió, después de un enfriamiento en un intercambiador de calor y después del paso por capas de catalizador, en forma usual.

EJEMPLO 2.

5. Un gas con un contenido de un 10% de SO_2 , en forma análoga al Ejemplo 1, mediante intercambio de calor, se llevó a 450°C y se lo hizo pasar por una capa de catalizador de 30 cm de altura con una velocidad de flujo de aproximadamente 65 cm/seg., transformándose aproximadamente un 50% del SO_2 en SO_3 y alcanzándose una temperatura de 590°C . Por mezclado de este gas prereaccionado con un gas que por intercambio de calor había sido llevado a 350°C , se ajustó la temperatura de la mezcla a 450°C , para lo cual eran necesario un 10. 41,7% por volumen del gas prereaccionado y un 58,3% por volumen de gas calentado a 350°C . Después del mezclado, en el gas resultante de una temperatura de 450°C , estuvo presente un 20,8% del SO_2 original en forma de SO_3 . Esta mezcla alcanzó, en la primera capa de catalizador del horno de contacto principal por la cual la mezcla pasó con una velocidad de flujo de 0,3 m/seg., una reacción total de aproximadamente un 72% y una temperatura de salida de 595°C .

EJEMPLO 3.

25. El ensayo fué realizado en un equipo según la Figura 2: Un gas con un contenido de un 11% de SO_2 y de un 10% de oxígeno proveniente de un horno de combustión de azufre SB y enfriado en un generador regulable de vapor E hasta 450°C , se hizo pasar por la capa de catalizador de 25 cm de altura del contacto auxiliar
- 30.



VK con una velocidad de flujo de aproximadamente 75 cm/seg. Su componente SO_2 fue transformado en un 45% en SO_3 . Su temperatura de salida era de 590°C .

5. Para su enfriamiento, una corriente parcial del gas conteniendo SO_2 fué desviada delante del contacto auxiliar y fué enfriada por intercambio de calor en el intercambiador A_1 con aire frío (que en estado calentado fue suministrado a la combustión de azufre) hasta por ejemplo 300°C . De este gas un 48,2% fue mezclado con un 51,8% del gas que había pasado por el contacto auxiliar.

Por consiguiente, en la mezcla estuvo presente un 23,2% del SO_2 original en forma de SO_3 .

10. En el paso de esta mezcla por la primera capa de catalizador del contacto principal se alcanzó la reacción de un 72% con una temperatura de salida de 600°C . Sin el contacto auxiliar, esta temperatura hubiera sido superior a 630°C .

- N O T A -

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.
25. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con fecha 25 de noviembre de 1967, nº P 16 67 509.5, acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se
- 30.



solicita patente de invención por 20 años, en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACION CATALITICA DE SO_2 A SO_3 ", caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento para la oxidación catalítica de SO_2 a SO_3 en varias etapas de contacto, caracterizado porque una parte de los gases a reaccionar, después de su calentamiento previo a por lo menos la temperatura de arranque, se hace pasar por una masa de contacto auxiliar antepuesta a la masa de contacto principal con una velocidad de flujo tal que las temperaturas en la masa de contacto auxiliar no excedan de $600^{\circ}C$; los gases salientes de la masa de contacto auxiliar se enfrian con una cantidad de gases conteniendo SO_2 tal que la temperatura de los gases de mezcla no sea inferior a la temperatura de arranque de la masa de contacto principal, y el SO_2 contenido en el gas mixto se hace reaccionar ampliamente en la masa de contacto principal para formar SO_3 .
10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los gases que contienen SO_2 se hacen reaccionar en la masa de contacto auxiliar a aproximadamente un 30% hasta un 90% de la reacción transformadora de SO_2 en SO_3 teóricamente posible.
15. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque se regula la velocidad de flujo de los gases que se hacen pasar por la masa de contacto auxiliar, entre 0,6 y 2 m/seg.
20. 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque se mezcla el gas saliente de la masa de contacto auxiliar con una cantidad de gas
- 25.
- 30.



sés más frios conteniendo SO_2 tal que el gas mixto contiene un 20% hasta un 30% del SO_2 original en forma de SO_3 .

5. 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque se hacen pasar por la masa de contacto auxiliar gases de combustión de azufre que subsiguientemente se mezclan con gases conteniendo SO_2 provenientes de procesos de calcinación o de disociación.

10. 6ª.- "Procedimiento para la oxidación catalítica de SO_2 a SO_3 " tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consista de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 NOV. 1968

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

GOMEZ REBO Y MODEI
p.p. Firmador: F. Hernández Ruiz

360.649

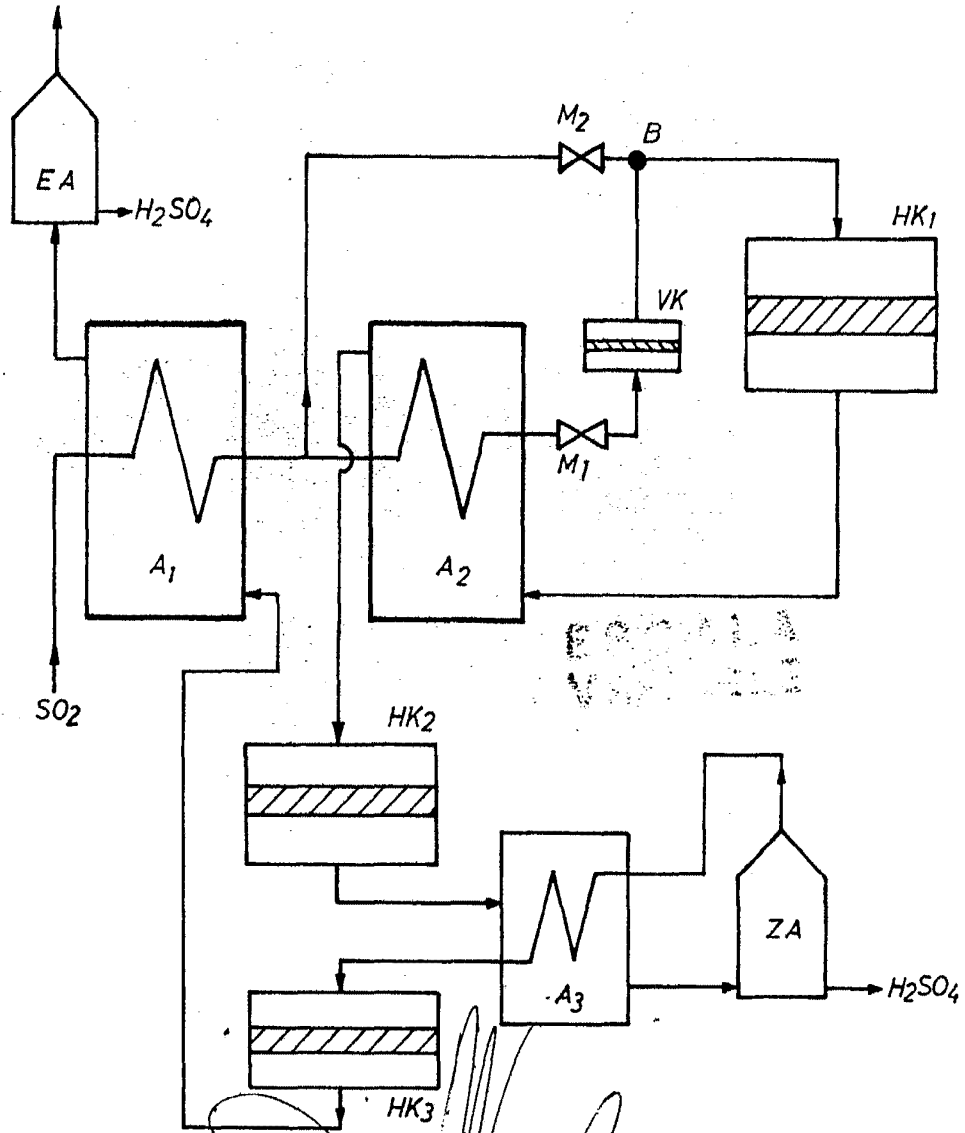
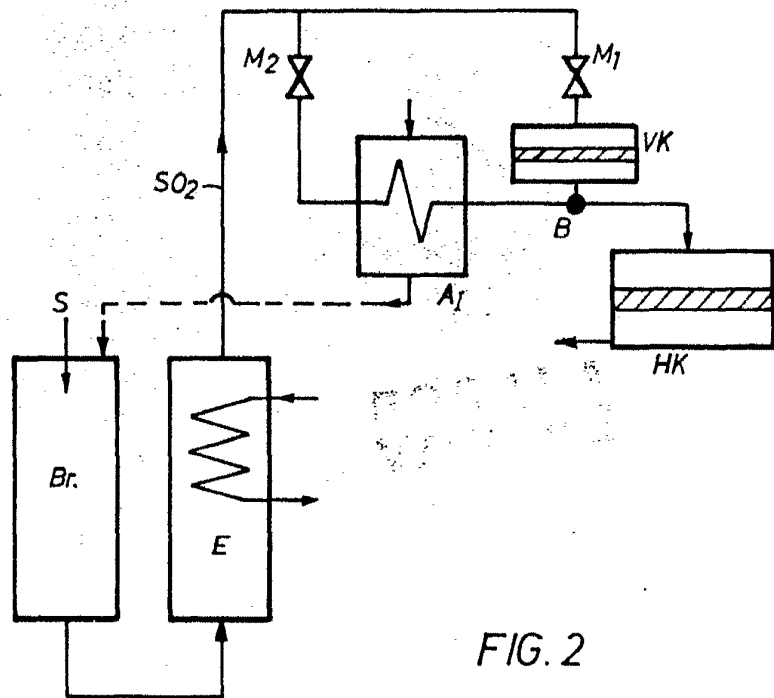


FIG. 1

A. GÖTTSCHE LOWE & CO. ET
B. D. Patent

360.649



Faint, illegible text, possibly a date or reference number.