

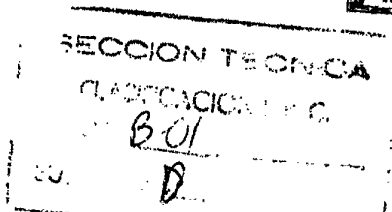
374871

P.- 43.524

U.S. 786.626

Memoria descriptiva

24 EN



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en Linden, Nueva Jersey, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA EXTRAER DIOXIDO DE AZUFRE DE UN GAS RESIDUAL QUE CONTIENE DIOXIDO DE AZUFRE Y OXIGENO" (Clase Internacional BOLD)

24 EN 1970

Esta invención se refiere a procedimientos para separar el dióxido de azufre de los gases de combustión.

5 La presencia de dióxido de azufre en la atmósfera se ha convertido en un problema fundamental de contaminación del aire, particularmente en las zonas urbanas. La mayor parte de la contaminación con dióxido de azufre es el resultado de quemar hulla y aceite o petróleo de alto contenido de azufre en hornos industriales, particularmente en las instalaciones productoras de energía eléctrica.

10 La práctica común es generar energía eléctrica quemando, bien hulla o petróleo en un horno, haciendo pasar los gases de combustión a través de una sección de calderas en las que es generado vapor de agua, extraer las cenizas si las hay por medio de precipitadores electrostáticos, y después dejar salir a la atmósfera el gas de combustión, después de utilizar su calor sensible para precalentar aire entrante. Los combustibles empleados para este fin tienen un contenido de azufre inadmisiblemente alto. La mayor parte de las instalaciones productoras de energía
15 que emplean combustibles fósiles utilizan o bien hulla o una fracción residual pesada de petróleo, y en cualquiera de los casos los contenidos típicos de azufre se encuentran en el intervalo de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 5% en peso de azufre. La combustión de estos combustibles produce un gas de combustión que contiene desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5% en volumen de SO_2 , aproximadamente 5 á 100 partes por millón de SO_3 , y el resto es nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono, vapor de agua, óxidos de nitrógeno, ceniza, y (en el caso de los hornos
20 calentados por petróleo) hidrocarburo no quemado. Es prác-



5 tica normal quemar el combustible con un ligero exceso de
aire; el gas de combustión procedente de un horno calenta-
do con aceite, contiene por lo general aproximadamente 1%
en volumen de oxígeno, y el gas de combustión de un horno
10 calentado por hulla contiene aproximadamente 4% en volumen
de oxígeno. Como ejemplos específicos, una hulla que con-
tiene un 3% en peso de azufre o un aceite que contiene 4%
en peso de azufre producen un gas de combustión que contie-
ne aproximadamente 0,25% en volumen de SO₂. La proporción
15 de SO₂ encontrada en el gas de combustión procedente de com-
bustibles de alto contenido de azufre está muy por encima
de los límites aceptables. Por tanto, es imperativo reducir
de modo sustancial esta proporción.

15 El grado de contaminación con dióxido de azufre
puede mantenerse en un mínimo por una cualquiera de tres
maneras distintas. La primera es quemar combustibles de ba-
jo contenido de azufre. Desgraciadamente, estos combustibles
escasean y son de elevado precio. La segunda es extraer el
azufre del combustible antes de su buena combustión. Actual-
20 mente no existen métodos comercialmente factibles para se-
parar el azufre de la hulla, y los métodos para desulfurar
los fueloils residuales requieren condiciones drásticas de
trabajo, son costosos, y con frecuencia no reducen el con-
tenido de azufre a los valores necesarios para conseguir
25 una disminución efectiva de la contaminación. La tercera
alternativa, y es con mucho la más factible, es separar el
dióxido de azufre de los gases de combustión formados por
la combustión de un combustible de alto contenido de azufre:

30 Un procedimiento de desulfuración de un gas de
combustión, para ser efectivo, precisa cumplir varios re-



querimientos. El primero y fundamental es que ha de ser capaz de extraer sustancialmente todo, es decir el 90% o más, del SO_2 presente en el gas de combustión, y bajo condiciones volumétricas ampliamente variables. Esta eliminación ha de ser realizada a altas velocidades espaciales, para evitar la necesidad de equipo de tamaño excesivamente grande. Es deseable llevar a cabo la desulfuración del gas de combustión con solo una pequeña caída de presión, de modo que no sean necesarias bombas o soplantes. El procedimiento no ha de ser y crear por sí mismo ningún problema de contaminación del agua o del aire. El absorbente ha de ser capaz de una regeneración cuantitativa, y de una reutilización repetida. Además, ha de producirse un subproducto útil, para minimizar el coste del procedimiento.

En la literatura se han indicado varios procedimientos para extraer dióxido de azufre de los gases de combustión. Estos procedimientos se describen, por ejemplo, en Chemical Engineering, Vol. 71, N° 12, 8 de junio de 1964, páginas 92-94 en el trabajo de A.V. Slack, Chemical Engineering, vol. 74, N° 25, 4 de diciembre de 1967, páginas 188-196; y en la Patente Británica n° 1.103.859, publicada el 21 de febrero de 1968. Otro procedimiento para separar SO_2 degases residuales es el descrito en la Patente Canadiense n° 790.945, espedita el 30 de julio de 1968. Aunque han sido descritos varios procedimientos en la literatura, ninguno hasta ahora es capaz de separar el SO_2 de los gases de combustión de contenido comparativamente bajo de dióxido de azufre a las altas velocidades espaciales que se requerirían para la desulfuración más económica.

Según esta invención, un gas de combustión que



5 contiene dióxido de azufre y oxígeno, formado por combustión de una hulla o aceite de alto contenido de azufre, es puesto en contacto a alta velocidad espacial y baja caída de presión con un catalizador-absorbente para la extracción de SO_2 , se desorbe el SO_2 del catalizador-absorbente con un gas reductor, se oxida cualquier hidrocarburo, hidrógeno y CO presentes formando dióxido de carbono y agua, causando al mismo tiempo poca o ninguna oxidación del SO_2 , se separan el vapor de agua de la corriente de gases, se añade más aire y se oxida catalíticamente el SO_2 presente a SO_3 , y se recupera el SO_3 en forma de ácido sulfúrico en una instalación convencional de ácido sulfúrico. Este procedimiento es capaz de extraer el 90% ó más del contenido de dióxido de azufre del gas de combustión.

15 Haciendo ahora referencia a la figura, que es un diagrama de flujo esquemático de una realización preferida del procedimiento de la invención, el número 21 indica un horno de una instalación productora de energía, en el que es quemado un combustible carbonáceo, bien hulla o aceite, para proporcionar calor para generar vapor para la producción de energía eléctrica. El horno 21 incluye una sección de calderas de vapor de agua y una sección economizadora (que no se muestra). Los combustibles típicos para su combustión en el horno 21 incluyen la hulla y las fracciones residuales de petróleo, conteniendo en general ambos desde aproximadamente 1 a aproximadamente 6% en peso de azufre en forma químicamente combinada. Los contenidos más usuales de azufre están en el intervalo de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 5% en peso. La combustión de estos combustibles produce un gas de combustión que contiene



desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5% en volúmen de SO_2 . Como ilustración específica, bien una hulla que contiene 3% en peso de azufre, o un fueloil residual que contiene aproximadamente 4% en peso de azufre, producen un gas de combustión que contiene aproximadamente 0,25% en peso de SO_2 . En el horno 21 se deja entrar aire de combustión a través de la conducción 22, después de precalentado en el precalentador de aire 23. A la salida del horno 21, el gas de combustión está a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 315° a aproximadamente 482°C, cuando el horno se hace trabajar a plena carga. La temperatura del gas de combustión puede llegar a ser tan baja como 260°C, en ocasiones de reducida demanda de energía. El gas de combustión sale del horno 21 a través de la conducción 24. Se generan grandes volúmenes de gas; como ejemplo específico, una instalación de 800 megavatios que trabaja a plena carga genera aproximadamente 2380 millones de litros/hora de gas de combustión, medidos a temperatura y presión estándar, independientemente de si el horno es calentado por hulla o por aceite. El gas de combustión contiene una pequeña proporción de oxígeno debido al exceso de aire empleado en la combustión. Tipicamente, la proporción de oxígeno es de aproximadamente 1% en hornos calentados por aceite y de aproximadamente 4% en hornos calentados por hulla. El gas de combustión de la conducción 24 puede contener ceniza, que es separada por el precipitador electrostático 25. El horno 21 de la instalación de energía, el precalentador de aire 23, y el precipitador 25, y el modo de hacerlo funcionar descrito en este párrafo, son convencionales, y los detalles de estos dispositivos y de su



funcionamiento no forman parte de la presente invención.

El gas de combustión exento de sólidos entra, a través de la conducción 26, a un dispositivo de reacción 31. Este dispositivo de reacción comprende una sección media estacionaria 32 que aloja varias cámaras de catalizador iguales esfenoideas o cuneiformes, una sección superior 33 que comprende una conducción de entrada de gas 34 y un conducto 35 de gas de regeneración y una sección inferior 36, que comprende una conducción de salida de gas de combustión 37 y una conducción de entrada de gas de regeneración 38. Las conducciones de gas de regeneración 35 y 36 son de menor diámetro que las conducciones de gas de combustión 34 y 37, ya que el volumen de gas de regeneración es menor que el volumen de gas de combustión. El gas de combustión circula hacia abajo a través del dispositivo de reacción 31, y simultáneamente circula gas de regeneración hacia arriba a través del dispositivo de reacción en la realización ilustrada. No hay mezcla alguna de las dos corrientes gaseosas. En el caso alternativo, ambas corrientes gaseosas pueden circular en la misma dirección. El gas de combustión y el gas de regeneración están separados en el interior del dispositivo de reacción 31. Las secciones superior e inferior 33 y 36, respectivamente, llevan alojados discos giratorios distribuidores para dirigir periódicamente gas de regeneración a alguna de las cámaras de catalizador de la sección media 32, al mismo tiempo que otras cámaras de la misma están recibiendo gas de combustión. Estos elementos giratorios están montados en un eje común 39, que es hecho girar por el tren de engranajes 40 movido por un motor 41 adecuado.

374871

24 ENERO 1970



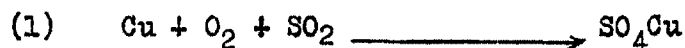
El gas de combustión es desulfurado en el dispositivo de reacción 31, pasa de la salida de gas de combustión 36 a la conducción 42, y de aquí, a través del precalentador de aire 23, a la chimenea 43. En el dispositivo de reacción 31 es extraído al menos el 90% del contenido de SO_2 del gas de combustión. Se observará que el dispositivo de reacción 31 está interpuesto en una corriente de gas de combustión de una planta productora de energía eléctrica entre el precipitador 25 y el precalentador de aire 23, siendo ambos convencionales.

Las cámaras de catalizador de la sección media 32 del dispositivo de reacción 31 están rellenas con un catalizador adecuado de metal u óxido de metal. El catalizador es tal que separa SO_2 de modo eficiente del gas de combustión, en presencia de oxígeno. Un catalizador preferido es cobre (u óxido de cobre) sobre un material absorbente adecuado, tal como alúmina, alúmina-sílice de alto contenido de alúmina, o bien óxido de circonio-tierra de diatomeas. Se prefiere que el catalizador esté en una forma que dé una buena extracción de SO_2 (es decir, se extraiga aproximadamente el 90% o más del SO_2) a alta velocidad espacial y a baja caída de presión, de modo que no sea necesario disponer de una bomba o soplante para activar la circulación del gas de combustión a través del sistema. La velocidad espacial del gas de combustión en el dispositivo de reacción 31 es en general desde aproximadamente 2.000 a 15.000 vol./vol./hora, y la caída de presión es preferiblemente de aproximadamente 13 cm. de agua o menos.

Cuando se emplea un catalizador de cobre en el dispositivo 31 de reacción, el cobre es oxidado a sulfato de cobre y a óxido de cobre, como se indica en las

24 ENERO 1950

reacciones (1) y (2) siguientes:

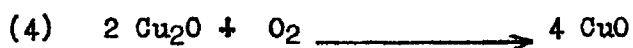


5



Es muy deseable que sea sulfatado cuando más cobre sea posible según la ecuación (1), con una mínima formación de óxido de cobre según la ecuación (2). El dióxido de azufre es separado del gas de combustión solo cuando tiene lugar la sulfatación según la ecuación (1), mientras que todo el cobre que es, bien oxidado o bien sulfatado, ha de ser regenerado como se describe más adelante. En algunos casos, el absorbente, al comienzo del ciclo de absorción, puede contener, o bien óxido cuproso o sulfuro cuproso, o ambos, a causa de una regeneración incompleta. En estecaso, la oxidación y la sulfatación pueden tener lugar según las ecuaciones (3) y (4) siguientes:

20



25

Las ecuaciones anteriores son simplemente ilustrativas, y no exhaustivas, de las reacciones que probablemente tienen lugar durante la absorción o ciclo de desulfuración del gas de combustión. La desulfuración del gas de combustión es exotérmica, y causa un aumento de temperatura que es proporcional a la proporción de oxígeno en la corriente de gas de combustión, y al peso de cobre que su-

30



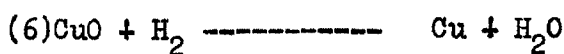
fre la reacción. El aumento de temperatura puede ser disminuido disponiendo una gran masa de material absorbente con relación al cobre, es decir, limitando el tanto por ciento en peso de cobre en el absorbente. El absorbente
5 contiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 10% en peso de cobre, y preferiblemente desde aproximadamente 2 a aproximadamente 5% en peso de cobre. Las cantidades de cobre superiores al 10% causan aumentos excesivos de temperatura en el dispositivo 31 de reacción; de hecho, las cantidades superiores al 5% pueden causar un indeseable aumento de la temperatura. Las cantidades de cobre inferiores al 1% pueden requerir su regeneración a intervalos demasiado frecuentes; preferiblemente, la cantidad de cobre es de al menos el 2%.

15 La corriente de gas de combustión entra en el dispositivo 31 de reacción a temperaturas en el intervalo de 260° a 482°C, y más generalmente a una temperatura de aproximadamente 315,5° a aproximadamente 399°C. Como ya se ha indicado, la temperatura de entrada está regida en gran parte por el tanto por ciento de carga de combustible a que trabaja el horno. Es importante emplear un material absorbente de catalizador que sea efectivo para la desulfuración en este intervalo de temperatura. Los absorbentes de cobre o alúmina ya descritos son altamente efectivos
25 para este fin.

Una vez que el material absorbente catalizador situado en una cámara de catalizador del dispositivo 31 de reacción ha sido oxidado, y antes de que tenga lugar la penetración del SO₂, esa cámara de catalizador es colocada en el ciclo de regeneración. Para regenerar el absor-
30

bente-catalizador, en el dispositivo 3l de reacción se introduce un gas reductor a través de la conducción 5l.

Un gas reductor preferido comprende una mezcla de vapor de agua, hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono, formado por el reformado catalítico de metano en un reformador (que no se muestra). Para conseguir una alta eficiencia en la regeneración, se prefiere que el gas reductor contenga al menos 30% en volúmen de vapor de agua. El reformado catalítico del metano es realizado a aproximadamente 815,5°C, y por tanto generalmente es necesario enfriar el gas reformado antes de ser introducido en el dispositivo 3l de reacción. La temperatura del gas reductor, cuando entra en el dispositivo de reacción 3l, se encuentra en general en el intervalo de 260° a 482°C, y preferiblemente de aproximadamente 315,5°C a aproximadamente 371°C. Es desorbido dióxido de azufre por el gas reductor, del que una parte es oxidada a agua y dióxido de carbono en el procedimiento. La desorción regenera también el material absorbente-catalizador. La desorción transcurre fundamentalmente según las ecuaciones (5) y (6) siguientes:



La ecuación (5) ilustra la regeneración del material absorbente sulfatado, mientras que la ecuación (6) muestra la reducción del óxido de cobre. Como puede verse en las ecuaciones anteriores, tanto el óxido de cobre como el sulfato de cobre consumen gas reductor, mientras que sólo la

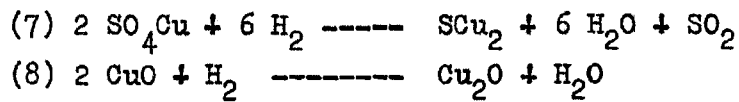


parte del cobre que era convertida en sulfato de cobre era efectiva para extraer SO₂ del gas de combustión. Esta es la razón por la que se hace máxima la formación de sulfato de cobre y se minimiza la formación de óxido de cobre.

5

En algunos casos la regeneración del catalizador puede ser incompleta, a causa de un contacto inefectivo del material absorbente con el gas de regeneración, aunque esto ha de ser evitado. En estos casos, una parte del sulfato de cobre y del óxido de cobre presentes es probablemente reducida sólo a sulfuro cuproso y óxido cuproso, como se indica en las ecuaciones (7) y (8) siguientes:

10



15

El volúmen de gas de regeneración es considerablemente menor que el volúmen de gas de combustión, y el tanto por ciento de SO₂ en el gas de salida del regenerador es por consiguiente superior a la concentración de SO₂ en el gas de combustión entrante. Si el gas de combustión entrante tiene usualmente un contenido de SO₂ del orden de 1000 a 4000 ppm., es más corriente que el gas de salida del regenerador contenga desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 15% en volúmen de SO₂. Otra consecuencia de esto es que cada cámara de catalizador está sobre el ciclo de absorción de SO₂ la mayor parte del tiempo, y sólo está un tiempo breve en el ciclo de regeneración. Típicamente, el ciclo de absorción puede suponer de aproximadamente el 65 a aproximadamente el 90% del tiempo total, y el ciclo de regeneración supone de aproximadamente 10 a aproximada-

20

25

30

374071



mente 35% del tiempo total.

El gas de salida del regenerador es extraído del dispositivo de reacción 31 a través de la conducción 52. Este gas impurificado o de salida contiene vapor de agua, algo de hidrógeno sin reaccionar, dióxido de carbono, aproximadamente 5 a 15% en volúmen de dióxido de azufre como se ha indicado anteriormente, y puede contener trazas de hidrocarburo. Para evitar la formación de niebla de ácido sulfúrico, que invariablemente se forma en las mezclas que contienen SO_2 y vapor de agua juntos, es necesario oxidar todo el hidrógeno a vapor de agua y los hidrocarburos a CO_2 y H_2O , y separar toda el agua de la mezcla gaseosa antes de la oxidación del SO_2 a SO_3 . Por tanto, el gas de regeneración efluente contenido en la conducción 52 es mezclado con aire en la conducción 53, y la mezcla es quemada en un incinerador 54, oxidando todos los constituyentes oxidables de la mezcla gaseosa, excepto el dióxido de azufre, que permanece en forma de SO_2 . Así pues, el hidrógeno del gas de salida del regenerador es oxidado a vapor de agua, el monóxido de carbono es oxidado a dióxido de carbono y los hidrocarburos son oxidados a CO_2 y agua. El incinerador 54 puede ser una cámara abierta no catalítica en la que el gas de descarga del regenerador es quemado con un ligero exceso de aire. Es importante evitar la presencia de materiales que catalicen la oxidación de SO_2 a SO_3 . El efluente del incinerador es conducido, a través de la conducción 55, a un condensador 56, en el que la mezcla gaseosa es enfriada a una temperatura baja, por ejemplo de aproximadamente 38°C , para condensar la mayor parte del vapor de agua presente. El condensado de agua es sepa-

374871



rado del condensador a través de la conducción de condensado 57. Los gases no condensados, de los que se ha extraído o separado la mayor parte del vapor de agua, son extraídos del condensador 56 a través de la conducción 58.

5 Puede introducirse aire para la oxidación de SO_2 a SO_3 a través de la conducción 59, para suplementar el aire que fué añadido a través de la conducción 53. Si se desea, la totalidad del oxígeno requerido para la oxidación del SO_2 a SO_3 puede ser añadida en la conducción 53. La mezcla gaseosa que se encuentra en la conducción 58 es introducida

10 en el secador 60, en la que es secada por contacto en contracorriente con ácido sulfúrico concentrado. El secador 60 puede ser una torre de secado similar a las empleadas en las instalaciones de ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico concentrado es introducido a través de la conducción 61,

15 cerca de la parte superior del secador 60. De la parte superior del secador 60 es extraída, a través de la conducción 62, una mezcla gaseosa seca que comprende dióxido de azufre, oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono. Simultáneamente, de la parte inferior del secador 60 es extraído,

20 a través de la conducción 63, ácido sulfúrico de una concentración de aproximadamente 93%. Una parte de esta corriente de ácido sulfúrico puede ser extraída como producto a través de la conducción 64, si se desea. El resto

25 de la corriente de la conducción 63 es conducida, a través de la conducción 65, a una instalación de ácido sulfúrico.

Una vez que ha sido extraída toda la humedad en el secador 60, la mezcla gaseosa seca de la conducción 62 es tratada a continuación según las técnicas convencionales para fabricar ácido sulfúrico. El dióxido de azufre

30

374071

24 Ene 1970

de la conducción 62 de salida superior es oxidado catalíticamente en el convertidor 66, que contiene un catalizador adecuado, tal como pentóxido de vanadio, para la oxidación del SO_2 a SO_3 . El efluente del convertidor, que
5 contiene SO_3 , pasa a través de la conducción 67 a la base del dispositivo de absorción 68. El contenido de SO_3 de la corriente gaseosa es extraído por contacto en contracorriente con ácido sulfúrico concentrado, que es introducido en la parte superior de la torre 68. El ácido sulfúrico concentrado puede ser suministrado por un par de corrientes 65 y 69, que tienen concentraciones de aproximadamente 93% en peso y aproximadamente 98 a 98,5% en peso, respectivamente, y que entran cerca de la parte superior
10 de la torre de absorción 68. Las corrientes 65 y 69 pueden ser mezcladas antes de su entrada en el absorbedor 68, o torre de absorción. Un gas de escape, que consta fundamentalmente de nitrógeno, oxígeno y dióxido de carbono, con no más de trazas de SO_2 y SO_3 , es extraído de la parte superior de la torre de absorción 68, a través de la conducción 70. De la base de la torre de absorción 68 es extraída, a través de la conducción 71, una corriente de ácido sulfúrico de una concentración de aproximadamente 98 a 100%. Una parte de este ácido es extraído como corriente de producto a través de la conducción 72, y el resto es reciclado a través de la conducción 73 para su empleo en el secador 60 y en la torre de absorción 68. Se añade agua de compensación, según se requiera, a través de la conducción 74, con el fin de mantener una concentración deseada de ácido en la parte superior de la torre de absorción 68.
20 Usualmente, la concentración de ácido que entra en la torre de absorción es de aproximadamente 98 a 98,5%. La corriente 73 de reciclaje es dividida en un par de corrientes 67 y
25 30

17.1.70

374871



69, yendo la primera a la parte superior del secador 60 y la última a la parte superior de la torre de absorción 68.

5 El catalizador y la estructura de soporte ocupan del 1 al 70% del volumen total del dispositivo giratorio de reacción, y preferiblemente del 10 al 30%.

10 Según esta invención, pueden emplearse diversos materiales como absorbente del catalizador. Ya se ha expuesto un material preferido, cobre sobre alúmina. Este material tiene la ventaja de ser altamente activo para la extracción de SO_2 del gas de combustión a la temperatura a la que el gas de combustión a la temperatura a la que el gas de combustión sale normalmente de la sección del economizador del horno 21, es decir, en el intervalo de aproximadamente 260 a 482°C. La carga en una instalación de energía eléctrica varía en el curso de un día, y la demanda a mínima carga puede ser tan pequeña como el 25% de la capacidad de carga máxima. La temperatura del gas de combustión varía bastante notablemente con la carga, y puede ser tan baja como de aproximadamente 260°C en condiciones de carga pequeña, aunque en general es de más de 315,5°C a plena carga. Otra ventaja de los catalizadores de cobre sobre alúmina es que pueden ser regenerados durante un número apreciable de ciclos sin pérdida apreciable de actividad.

15

20

25

30 Pueden ser empleados diversos materiales absorbentes distintos de la alúmina para servir de soporte el material catalítico activo. Por ejemplo, se ha comprobado que un soporte que contiene óxido de circonio y tierra de diatomeas es un soporte efectivo para catalizadores de



cobre, y estos catalizadores son también activos a temperatura normales del gas de combustión, y son susceptibles de regeneración. Por otro lado, se ha comprobado que los absorbentes de sílice y de alúmina-sílice que tienen un alto
5 tanto por ciento de sílice, dan resultados inferiores a los obtenidos con alúmina o con óxido de circonio-tierra de diatomeas.

Además del cobre pueden utilizarse otros materiales activos en el dispositivo de reacción 31, aunque no
10 se ha encontrado ningún otro que dé tan buenos resultados. Por ejemplo, puede emplearse pentóxido de vanadio como material activo. Este material tiene la desventaja de ser suficientemente activo sólo a temperaturas algo superiores a las que se dan normalmente en una corriente de gas de
15 combustión, por ejemplo superiores a aproximadamente 399°, y por tanto es necesario calentar la corriente de gas de reflujo en la mayoría de las instalaciones. Para la regeneración del absorbente de catalizador pueden emplearse gases reductores distintos de la mezcla antes descrita de vapor de agua, hidrógeno, y óxidos de carbono. Puede emplearse,
20 por ejemplo, monóxido de carbono, aunque éste reacciona más lentamente que el hidrógeno, y por tanto es menos preferido. Los hidrocarburos parafínicos que tienen desde aproximadamente 6 a aproximadamente 14 átomos de carbono, es decir las parafinas del intervalo de la gasolina y del
25 destilado medio, dan una excelente regeneración a bajo coste. El peso de hidrocarburo en la corriente 52 es considerablemente mayor cuando se emplea un gas reductor hidrocarbonado que cuando se emplea metano reformado. Esto aumenta
30 el requerimiento de aire en el quemador 54; por lo demás,

17.1.69

376871



el procedimiento es el mismo descrito anteriormente.

En algunos casos puede ser deseable proporcionar una purga de gas inerte, como por ejemplo con vapor de agua o nitrógeno, como parte del procedimiento de regeneración al comienzo o al final del ciclo de regeneración con el fin de impedir la mezcla de las dos corrientes.

EJEMPLO

Una instalación de energía de 267 megavatios, que quema 65.670 litros/h. de fueloil residual con 4,0% de azufre, genera 800.900.000 litros en condiciones normales/hora de gas de combustión que contienen 1,5% de oxígeno, 0,24% de SO_2 y 0,003% de SO_3 , siendo el resto CO_2 , N_2 y vapor de agua. Este gas de combustión sale de la sección de economizador del horno a $343,3^{\circ}C$, y su volumen real a esta temperatura es de 1.706.500.000 litros/hora. Este gas pasa al desulfurador.

Puesto que es gas de combustión procedente de la combustión de aceite, el contenido de cenizas del gas de combustión es sólo de 4 gramos por 100.000 litros. Como esta pequeña cantidad de ceniza puede atravesar el sistema sin causar dificultades, no se utiliza ningún precipitador eléctrico. (Si se hubiera tratado de una instalación calentada por hulla, se hubiera tenido que emplear un precipitador eléctrico de alta eficiencia, de un 99% de extracción de cenizas, y a $343,3^{\circ}C$, para reducir el contenido de cenizas al valor de aproximadamente 4 g. por 10^5 litros).

El dispositivo de reacción 31 es de la forma de un cilindro vertical de 10,5 m. de diámetro, y está dividido en diez secciones radiales o de forma de fragmento de



un pastel. Cada una de las secciones contiene 10.600 kg. de catalizador, que está soportado sobre una superficie ondulada. Esta superficie está impregnada con 25% en peso de alúmina de alta área superficial y calcinada a 649°C. Esta, a su vez, está impreganda con disolución de nitrato de cobre para constituir un depósito de 2,5% de cobre en peso, con respecto a la totalidad de la masa, y calcinada de nuevo a 565,5°C.

Las campanas giratorias están reguladas por un temporizador, de tal modo que se mueven simultáneamente de una de las secciones de forma de pastel a la próxima, permanecen estacionarias, cubriendo una sección durante dos minutos, y después se trasladan durante diez minutos a la sección adyacente siguiente. Durante el movimiento de una a otra sección, la circulación de gas de regeneración es interrumpida para hacer mínima la mezcla de gases.

Un promedio del 91% del SO_2 que entra con el gas de combustión, y todo el SO_3 , son extraídos; el gas de combustión saliente contiene sólo 0,022% de SO_2 en volumen, y nada de SO_3 .

El gas de regeneración es fabricado reformado gas natural a 843°C y 1,05 kg/cm² manométricos, empleando un catalizador que contiene níquel, en un dispositivo tubular de reacción calentado, y contenía 0,03% en volumen de CH_4 , 39,3% en volumen de H_2O , 46,9% en volumen de H_2 , 7,9% en volumen de CO , y 5,9% en volumen de CO_2 . El caudal es de 9.225.800 litros en condiciones normales/hora. La composición del gas de salida del regenerador es de 0,02% en volumen de H_2 ; 2,2% en volumen de CO ; 9,4% en volumen de CO_2 , y 15,1% en volumen de SO_2 . Su caudal es de 9.009.000



litros en condiciones normales/hora.

A este gas de descarga del regenerador se añaden 7.556.000 litros en condiciones normales/hora de aire, y los combustibles se eliminan por combustión a 760°C. La
5 composición después de la incineración es: CH₄, nada; H₂O, 44,6% en volumen; H₂, nada; CO, nada; CO₂, 7,0% en volumen; SO₂, 9,7% en volumen; O₂, 7,1% en volumen, y N₂, 31,6% en volumen. En el convertidor se alcanza una conversión del
10 98% de SO₂ en SO₃, y el gas que sale del convertidor tiene la composición siguiente: 7,1% en volumen de CO₂; 0,2% en volumen de SO₂; 9,8% en volumen de SO₃; 12,4% en volumen de O₂, y 70,5% en volumen de N₂. Este gas es hecho pasar a través de un absorbedor de ácido sulfúrico de 98,5%, a 85°C, que produce 7,3 tons-hora de SO₄H₂ de 99,5%.

15 Como puede verse de la Memoria descriptiva anterior, el procedimiento de la presente invención proporciona un medio eficiente para reducir el contenido de SO₂ hasta valores aceptables, generalmente el 10% o menos de la concentración de SO₂ en la corriente entrante de gas de
20 combustión, y para proporcionar un subproducto útil en forma de ácido sulfúrico concentrado. La formación de ácido sulfúrico concentrado disminuye el coste neto de la operación, de modo que la separación efectiva de azufre es obtenida a un coste moderado. Esto se consigue con un dispositivo de reacción de tamaño relativamente pequeño, considerando el gran volumen de gas de combustión que ha de ser
25 tratado, con una mínima caída de presión, y sin necesidad de transportar catalizador de un recipiente a otro. La presente invención proporciona también un método conveniente
30 para transformar gas del regenerador, cuya composición no



es adecuada para su tratamiento en una instalación convencional productora de ácido sulfúrico, en un gas que tiene una composición adecuada para su conversión en ácido sulfúrico. El sistema de esta invención puede ser instalado
5 fácilmente en las instalaciones existentes de energía.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 24 de Diciembre de 1.968 bajo el número 786.626, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.
10

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20 1.- Un procedimiento para extraer dióxido de azufre de un gas residual que contiene dióxido de azufre y oxígeno, que comprende: (a) hacer pasar dicho gas residual en contacto con un catalizador para la extracción del SO_2 de los gases, con lo que es separado el SO_2 del gas residual y se obtiene una corriente de gas residual relativamente exenta de SO_2 ; (b) poner después en contacto el catalizador con un gas reductor, con lo que es regenerado dicho catalizador, y se obtiene una corriente de gas de descarga que contiene SO_2 ; (c) oxidar cualquier cantidad residual
25 de hidrógeno, monóxido de carbono o hidrocarburos presen-
30

374871



tes, bajo condiciones tales que no tiene lugar sustancialmente ninguna oxidación de SO_2 a SO_3 ; (d) separar sustancialmente toda la humedad presente en la corriente de gas de descarga oxidado; (e) oxidar el contenido de SO_2 de este gas a SO_3 ; y (f) absorber el SO_3 en ácido sulfúrico concentrado.

5

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el gas residual es un gas de combustión obtenido por combustión de un combustible carbonoso.

10

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el contenido de SO_2 de dicho gas residual es de aproximadamente 1000 a aproximadamente 4000 partes por millón, en volúmen.

15

4.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1-3, en el que la velocidad espacial de dicho gas residual es de aproximadamente 2000 a aproximadamente 15.000 vol/vol/hora.

20

5.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1-4, en el que la concentración de SO_2 en dicho gas residual saliente no es de más de aproximadamente el 10% de la concentración de SO_2 en el gas residual entrante.

25

6.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1-5, en el que dicho gas residual es puesto en contacto con dicho catalizador a aproximadamente 260° a 482°C.

7.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1-6, en el que dicho catalizador es de metal oxidable o de óxido de metal.

30

8.- Un procedimiento según la reivindicación 7, en el que dicho catalizador es cobre.

9.- Un procedimiento según las reivindicaciones

374871

24 ENE 1970



1-8, en el que dicho gas reductor comprende vapor de agua e hidrógeno.

10.- Un procedimiento según la reivindicación 9, en el que dicho gas reductor contiene también CO.

5 11.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1-10, en el que el gas de escape o descarga contiene aproximadamente 5 a aproximadamente 15% en volumen de SO₂.

10 12.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1-11, en el que dichos hidrógeno, monóxido de carbono e hidrocarburos del gas de descarga son oxidados no catalíticamente.

13.- Un procedimiento para extraer dióxido de azufre de un gas residual que contiene dióxido de azufre y oxígeno.

15 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.

Esta Memoria consta de veintitrés hojas escritas a máquina por una sola cara.

20 Madrid,

P.A. 24 ENE. 1970

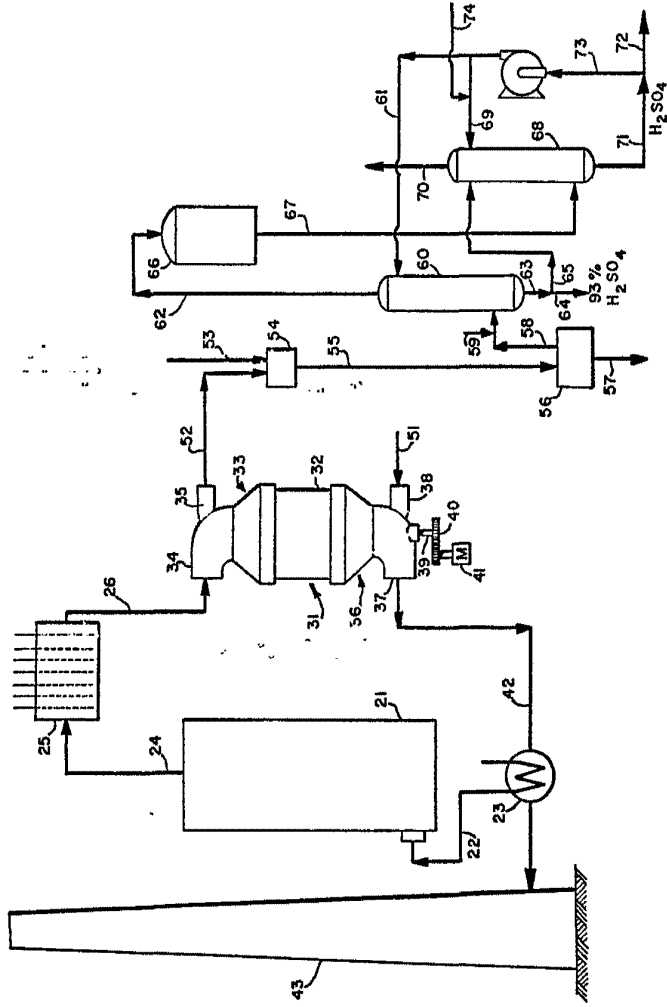
Alberto de *[Signature]*
For Podem

374371

30

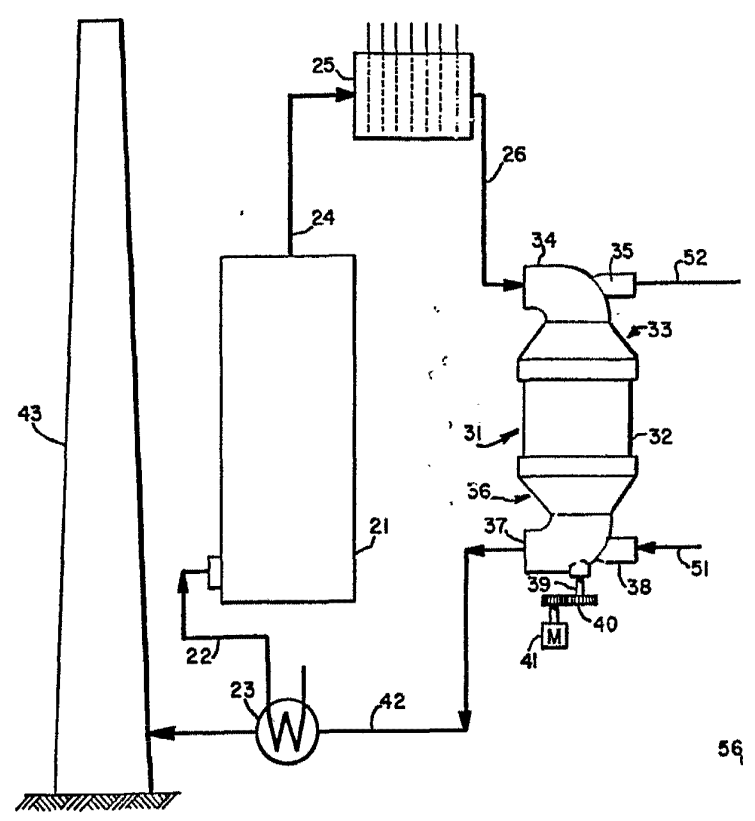


3 10 24 E



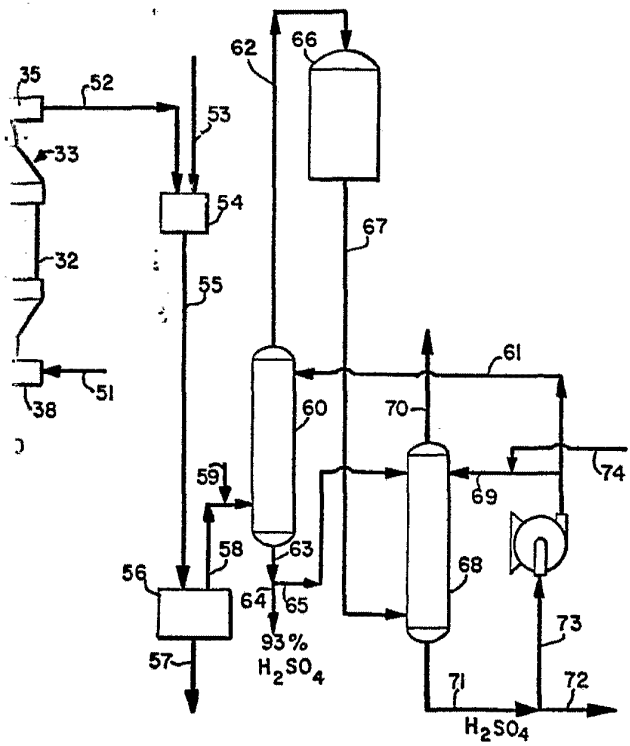
Alberto de la Cruz
Inventor

POOR
QUALITY



POOR
QUALITY

243524



Albert H. ...
Per Fred ...