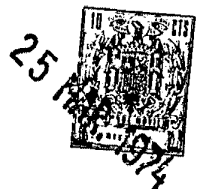


423343

P.- 56.850

A Nr.: 6090
"Katalyse mit
Vorhorde"



MEMORIA DESCRIPTIVA

Ent. Cl. 001B

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de METALIGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT

entidad alemana

con domicilio en: Reuterweg 14, 6 Frankfurt am Main,
República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA EVITAR EL DETERIORO DE CATALIZADORES
POR CALENTAMIENTO EXCESIVO EN LA REACCION CATALITICA DE
GASES QUE CONTIENEN SO_2 PARA FORMAR SO_3 "

(Clase Internacional 001b)



El invento concierne a un procedimiento para evitar el deterioro de catalizadores por calentamiento excesivo en la reacción catalítica de gases que contienen SO_2 para formar SO_3 en varios lechos catalíticos, en donde una corriente parcial del gas que contiene SO_2 es llevada a la temperatura de trabajo del primer lecho catalítico y luego, en el primer lecho catalítico, es hecha reaccionar parcialmente para formar SO_3 , después de abandonar el primer lecho catalítico es mezclada con el restante gas que contiene SO_2 , la mezcla de gases es ajustada a la temperatura de trabajo del segundo lecho catalítico, es conducida al segundo lecho catalítico y allí se le sigue tratando catalíticamente.

En el caso de la reacción de gases que contienen SO_2 para formar SO_3 con subsiguiente preparación de ácido sulfúrico, la masa de catalizador debe ser llevada primero a la denominada temperatura de puesta en marcha mediante el gas. Esta temperatura de puesta en marcha se encuentra, por ejemplo en el caso de catalizadores a base de pentóxido de vanadio (V_2O_5), dependiendo de la composición y del modo de preparación, en aproximadamente $400 - 450^\circ\text{C}$. En la reacción de SO_2 para formar SO_3 se establece un aumento de la temperatura, ya que la reacción discurre de manera exotérmica. En el caso de gases con un contenido de SO_2 hasta de aproximadamente 11% la reacción pasa a detenerse a temperaturas en el margen de aproximadamente 620°C , ya que entonces se alcanza el equilibrio de la reacción $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$. En el caso de gases con mayor contenido de SO_2 continúa aumentando la temperatura, dado que la reacción llega al equilibrio



sólo a temperaturas mayores. No obstante, a temperaturas por encima de aproximadamente 620°C se produce un deterioro del catalizador.

5 Con el fin de evitar el deterioro del catalizador como consecuencia de un calentamiento excesivo se propusieron varios procedimientos para el tratamiento de gases con elevado contenido de SO₂.

10 Así, es sabido disminuir el contenido de SO₂ de los gases a emplear retirando desde el reactor catalítico gases que contienen SO₃ parcialmente reaccionados y agregándolos como gas de circuito a los gases de partida (DAS 1.054.431, DAS 1.066.557, memoria de patente alemana 504.635). En estos procedimientos se debe conducir una gran cantidad de gas por el circuito y a través de los lechos catalíticos, haciéndose cada vez mayor la cantidad de gas al aumentar el contenido de SO₂.
15 El reactor catalítico debe ser estructurado con mayor tamaño, de modo correspondiente a la cantidad de gas devuelta al circuito.

20 Además, es sabido agregar aire que contiene SO₃ a los gases de partida que contienen SO₂, siendo producido este aire que contiene SO₃ mediante eyección de oleum (DAS 2.026.818). Este procedimiento está limitado a la producción de oleum y aumenta también la cantidad de gas que ha de ser conducida a través del reactor catalítico.

25 Es sabido también hacer reaccionar gases con un con



5 tenido de SO_2 hasta de 14% utilizando un déficit de oxígeno, así como completar su contenido de oxígeno y enfriarlo escalonadamente mediante inyección de aire frío seco (memoria de patente de los Estados Unidos 2.180.727). Este procedimiento tiene la desventaja de que para un mezclado a fondo uniforme del gas con el aire son necesarios costosos dispositivos y costosos sistemas de regulación, y de que la sección transversal del recipiente debe aumentar proporcionalmente al volumen de gas de una etapa a otra.

10 Es sabido además, en el caso de gases con un contenido de SO_2 de aproximadamente 8 a 11%, conducir una corriente parcial con una velocidad de circulación de 0,6 a 2 metros/segundo a través de un catalizador previo dispuesto delante del catalizador principal, mezclar los gases que contienen SO_3 que abandonan el catalizador previo con gases que contienen SO_2 más fríos, y hacer reaccionar el gas mezclado de modo usual en el catalizador principal (DOS 1.667.509). La reacción en el catalizador previo no se efectúa hasta llegar al equilibrio, ni siquiera en el caso de gases con un contenido relativamente bajo de SO_2 . En el caso de un contenido de SO_2 de los gases superior a aproximadamente 11% la reacción en el catalizador previo no puede efectuarse hasta llegar al equilibrio. Por esta razón es pequeño el margen de regulación de caudal de paso, ya que la cantidad siempre está ligada con el tiempo de permanencia.

25 Es sabido además gobernar el máximo de temperaturas



25

5 en la reacción de gases que contienen SO_2 en un catalizador de lechos mediante variación del contenido de V_2O_5 de los catalizadores (Helv. chim. Acta 24, número especial 71 E - 79 E, 13/12, 1941, Basilea, Ges. f. chem. Ind.). En el caso de la aplicación de este método al tratamiento de gases con un contenido elevado de SO_2 son necesarios muchos lechos catalíticos y correspondientemente es elevada la pérdida de presión en la instalación catalítica.

10 El invento tiene la misión de evitar las desventajas de los procedimientos conocidos con el fin de impedir el deterioro de la masa catalítica. Especialmente se debe evitar un acrecentamiento de la cantidad de gas, debe ser posible una regulabilidad sencilla y buena de la cantidad del caudal de paso y se deben poder someter a tratamiento en estas condiciones también gases con contenidos muy elevados de SO_2 .

15 Esta misión es resuelta de acuerdo con el invento haciendo que el contenido de SO_2 de la corriente parcial de los gases que contienen SO_2 sea disminuido por lo menos a un contenido inocuo para el catalizador de los lechos catalíticos antes de la entrada en el primer lecho catalítico mezclando con ella gases que contienen oxígeno, y que se efectúe la reacción de SO_2 para formar SO_3 en el primer lecho catalítico casi hasta el equilibrio de la reacción

20 $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$.

25



Como gas que contiene oxígeno entra en consideración en primer término aire.

La cantidad de los gases que contienen oxígeno agregados a la corriente parcial debe ser por lo menos tan grande que el contenido de SO_2 de la corriente parcial haya sido disminuido después de agregarse los mismos, de manera tal que no se produzca ningún deterioro de la masa catalítica en el primer lecho catalítico. Este contenido de SO_2 depende de la presión a la que se efectúa la catálisis y de la proporción de SO_2 a O_2 en el gas. En el caso de catálisis que se realizan bajo presión normal, es decir sólo bajo la presión que es necesaria para conducir los gases a través de la instalación catalítica, el contenido admisible de SO_2 se encuentra como máximo en un valor de aproximadamente 10,5 %. El modo de trabajo de acuerdo con el invento es adecuado por lo tanto, en el caso de catálisis bajo presión normal, para gases con un contenido de SO_2 superior a aproximadamente 10,5%. En el caso de catálisis que se llevan a cabo bajo presión elevada, el contenido admisible de SO_2 es más bajo. Con una presión de 5 atmósferas manométricas ya un contenido de SO_2 por encima de 7% es perjudicial para el catalizador. Por lo tanto, el modo de trabajo de acuerdo con el invento es adecuado por lo tanto es catálisis bajo presión elevada también para gases con un contenido de SO_2 inferior a aproximadamente 10,5 %.



La cantidad de la corriente parcial que es conducida a través del primer lecho catalítico se escoge de modo tal que la cantidad de SO_2 producida en el primer lecho catalítico después de mezclarse con el restante gas que contiene SO_2 proporciona una composición de la mezcla de gases que no produce ningún deterioro de la masa catalítica en el segundo lecho catalítico, cuando allí la reacción se efectúa también hasta llegar al equilibrio.

Una forma de realización preferida del invento consiste en que mediante la adición de los gases que contiene oxígeno la corriente parcial de los gases que contiene SO_2 es llevada antes de la entrada en el primer lecho catalítico a la temperatura de trabajo del primer lecho catalítico. De este modo se logra que la temperatura de mezclado de la corriente gaseosa introducida en el primer lecho catalítico sea ajustada a la temperatura de trabajo del primer lecho catalítico, sin utilizarse un intercambiador de calor adicional.

Una forma de realización preferida consiste en que el gas que contiene SO_2 , antes de derivarse la corriente parcial, tiene un déficit de oxígeno para la reacción global del contenido de SO_2 para formar SO_3 y la cantidad de oxígeno que falta es agregada a la corriente parcial derivada antes de la entrada en el primer lecho catalítico. Mediante la adición de una gran cantidad de gases que contienen oxí-



5 geno a la corriente parcial de los gases que contienen SO_2 se puede disminuir el gasto para el enfriamiento o el calentamiento de los gases que contienen SO_2 entre la producción y la instalación catalítica. En el caso del tratamiento de gases de combustión de azufre se puede hacer más pequeña la caldera de recuperación de calor para el enfriamiento de los gases que contienen SO_2 y en el caso del tratamiento de gases de tostación fríos las instalaciones dispuestas previamente también pueden ser mantenidas con tamaño más pequeño:

10 Una forma de realización adicional preferida consiste en que la temperatura de los gases que contienen SO_2 antes de la derivación de la corriente parcial se encuentra por encima de la temperatura de trabajo del primer lecho catalítico y el ajuste de la temperatura de trabajo para el segundo lecho catalítico en la mezola de gases, que es formada a partir de la corriente parcial que ha reaccionado parcialmente y que sale del primer lecho catalítico, después de mezclarse con el restante gas que contiene SO_2 , se efectúa por medio de intercambio de calor en un refrigerador. De este modo se mantiene muy pequeño el gasto para las superficies necesarias del intercambiador de calor.

25 El procedimiento de acuerdo con el invento puede ser aplicado para gases con un contenido de SO_2 hasta de aproximadamente 66%. En el caso de contenidos de SO_2 muy elevados se puede trabajar también repitiendo a modo de cascada



la conexión delante del segundo lecho catalítico. A partir de la mezcla gaseosa, que consta de la corriente parcial que ha reaccionado parcialmente en el primer lecho catalítico y del restante gas que contiene SO_2 , se conduce nuevamente una corriente parcial con adición de gases que contiene oxígeno al segundo lecho catalítico y después de abandonar el segundo lecho catalítico se la reúne con el restante gas de la mezcla de gases, y luego de ajustarse la temperatura de trabajo del tercer lecho catalítico se la introduce en el tercer lecho catalítico.

La transformación ulterior se efectúa de manera conocida con o sin absorción intermedia.

El invento es explicado con mayor detalle y a modo de ejemplo con ayuda de las figuras y de ejemplos de realización.

La figura 1 muestra un esquema para el tratamiento de gases de tostación.

La figura 2 muestra un esquema para el tratamiento de gases de combustión de azufre.

En la figura 1 la referencia 1 designa una instalación de tostación y la referencia 2 designa una instalación de purificación de gases. El gas purificado que contiene SO_2 sale a través de la conducción 3 desde la instalación de purificación de gas 2. A través de la conducción 4 se deriva una corriente parcial de los gases que contienen SO_2 , se



mezcla aire con ella a través de la conducción 5, se conducen a través de la conducción 6 a un intercambiador de calor 7 y allí se calientan y se conducen a través de la conducción 8 al primer lecho catalítico 9 del reactor catalítico 10.

5 La corriente parcial que ha reaccionado parcialmente es conducida a través de la conducción 11 a partir del reactor catalítico, se mezcla con ella a través de la conducción 12 el restante gas que contiene SO_2 y la mezcla de gases se conduce a través de la conducción 13 al segundo lecho catalítico 14 del reactor catalítico 10. Desde el segundo lecho catalítico 14 se conduce la corriente gaseosa 15, que ha reaccionado ulteriormente, al intercambiador de calor 7 y allí es enfriada. La corriente gaseosa enfriada 16 es tratada ulteriormente de manera conocida.

15 En la figura 2 la referencia 1a designa una instalación de combustión de azufre y la referencia 2a designa una caldera de recuperación de calor. El gas que contiene SO_2 sale de la caldera de recuperación de calor a través de la conducción 3. A través de la conducción 4 se deriva una corriente parcial del gas que contiene SO_2 , se mezcla aire con ella a través de la conducción 5, y a través de la conducción 6 se conducen al primer lecho catalítico 9 del reactor catalítico 10. La corriente parcial que ha reaccionado parcialmente es conducida a través de la conducción 11 fuera del reactor catalítico, se mezcla con ella a través de la conducción 12 el restante gas que contiene SO_2 , se conduce



la mezcla de gases a través de la conducción 13a a un refrigerador 17, allí se la enfría y a través de la conducción 13b se la conduce al segundo lecho catalítico 14 del reactor catalítico 10. Desde el segundo lecho catalítico 14 se retira el gas 15 que ha sido hecho reaccionar adicionalmente y se le transforma ulteriormente de manera conocida. A través de la conducción 18 se conduce medio refrigerante al refrigerador 17 y se le retira a través de la conducción 19.

Ejemplos de realización.

10

I) Producción de 2.000 toneladas de monohidrato por día a partir de gases de combustión de azufre.

Ejemplo 1 : Contenido de SO₂ 14%

Punto	Cantidad de gas Nm ³ /h (*)	Composición del gas en % en volumen			Temperatura °C
		SO ₂	O ₂	SO ₃	
3	133800	14	7		558
12	107000	14	7		558
4	26800	14	7		558
5	8933		21		50
6	35733	10,5	10,5		440
11	34657	4,62	7,72	6,21	615
13a	141657	11,7	7,18	1,52	571
13b	141657	11,7	7,18	1,52	440
15	137440	5,93	4,33	7,7	620

20

25

(*) Nm³/h = metros cúbicos en condiciones normales por hora



II) Producción de 1.000 toneladas de monohidrato por día a partir de gases de tostación.

Ejemplo 4 : Contenido de SO₂ 15%

Punto	Cantidad de gas Nm ³ /h (*)	Composición del gas en % en volumen			Temperatura °C
		SO ₂	O ₂	SO ₃	
3	62337	15	8		360
12	49869	15	8		360
4	12467	15	8		360
5	8783		21		50
6	21251	8,8	13,37		239
8	21251	8,8	13,37		440
11	20627	3,02	10,75	6,05	619
13	70497	11,49	8,81	1,77	440
15	68348	5,57	5,94	8,11	620
16	68348	5,57	5,94	8,11	560

III) Producción de 1.000 toneladas de monohidrato por día a partir de gases de combustión de azufre bajo presión.

Ejemplo 5: Contenido de SO₂ 12% ;
presión 5 atmósferas manométricas.

Punto	Cantidad de gas Nm ³ /h (*)	Composición del gas en % en volumen			Temperatura °C
		SO ₂	O ₂	SO ₃	
3	77900	12	9		600
12	57646	12	9		600
4	20254	12	9		600
5	14467		21		200
6	34721	7	14		440
11	33708	1,2	11,41	6,01	620
13a	91354	8,01	9,89	2,22	609
13b	91354	8,01	9,89	2,22	440
15	88631	2,12	7,12	8,43	620

25



Las ventajas del procedimiento según el invento consisten en que es posible transformar gases con un contenido de SO_2 hasta de aproximadamente 66% de manera sencilla sin aumentar el volumen de gas en el reactor catalítico. La
5 reacción puede ser efectuada hasta llegar al equilibrio en todos los lechos catalíticos, con lo cual se hace posible una buena regulación del caudal de paso. En el caso de gases de combustión de azufre los gases pueden salir de la caldera de recuperación de calor a temperatura más elevada, con lo
10 cual se puede mantener con tamaño más pequeño la caldera de recuperación de calor.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 17 de Febrero de 1973, bajo el n° P 23 07 973.4, se acoge a los beneficios
15 del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

20

Los puntos de invención propia y nueva, que se
25 presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente

14.3.74

A handwritten signature in black ink, appearing to be "R. J." or similar, written in a cursive style.



de Invención en España, por VEINTE años, son los que se reco-
gen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Procedimiento para evitar el deterioro de ca-
 talizadores por calentamiento excesivo en la reacción catalif-
 tica de gases que contienen SO₂ para formar SO₃ en varios le-
 chos catalíticos, en donde una corriente parcial del gas que
 contiene SO₂ es llevada a la temperatura de trabajo del primer
 lecho catalítico y luego en el primer lecho catalítico es he-
 cha reaccionar parcialmente para formar SO₃, después de aban-
10 donar el primer lecho catalítico es mezclada con el restante
 gas que contiene SO₂, la mezcla de gases es ajustada a la tem-
 peratura de trabajo del segundo lecho catalítico, es conducida
 al segundo lecho catalítico y allí se le sigue sometiendo a
 catálisis, caracterizado porque el contenido de SO₂ de la co-
15 rriente parcial de los gases que contienen SO₂ es disminuido
 por lo menos a un contenido inocuo para el catalizador del le-
 cho catalítico mediante adición de gases que contienen oxígeno,
 y la reacción de SO₂ para formar SO₃ en el primer lecho cata-
 lítico se efectúa hasta llegar al equilibrio de la reacción
20 $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons SO_3$.

 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
 caracterizado porque mediante la adición de los gases que con-
 tienen oxígeno la corriente parcial de los gases que contienen
 SO₂ es llevada, antes de la entrada en el primer lecho catalif-
25 tico, a la temperatura de trabajo del primer lecho catalítico.

14.3.74 *AAE*



3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a y 2^a, caracterizado porque el gas que contiene SO₂, antes de la derivación de la corriente parcial, tiene un deficit de oxígeno para la reacción total del contenido de SO₂ para formar SO₃ y la cantidad de oxígeno que falta es agregada a la corriente parcial derivada antes de la entrada en el primer lecho catalítico.

4^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 3^a, caracterizado porque la temperatura de los gases que contienen SO₂ antes de la derivación de la corriente parcial se encuentra por encima de la temperatura de trabajo del primer lecho catalítico y el ajuste de la temperatura de trabajo para el segundo lecho catalítico en la mezcla de gases, que es formada a partir de la corriente parcial que ha reaccionado parcialmente y que sale del primer lecho catalítico, después de mezclarse con el restante gas que contiene SO₂, se efectúa mediante intercambio de calor en un refrigerador.

5^a.- Procedimiento para evitar el deterioro de catalizadores por calentamiento excesivo en la reacción catalítica de gases que contienen SO₂ para formar SO₃.

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.

14.3.74 *he*



25

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

25 MAR. 1974

Madrid,

5

P.A.

Alberto de ~~Alonso~~
Por ~~Alonso~~

Alonso

10

15

20

25

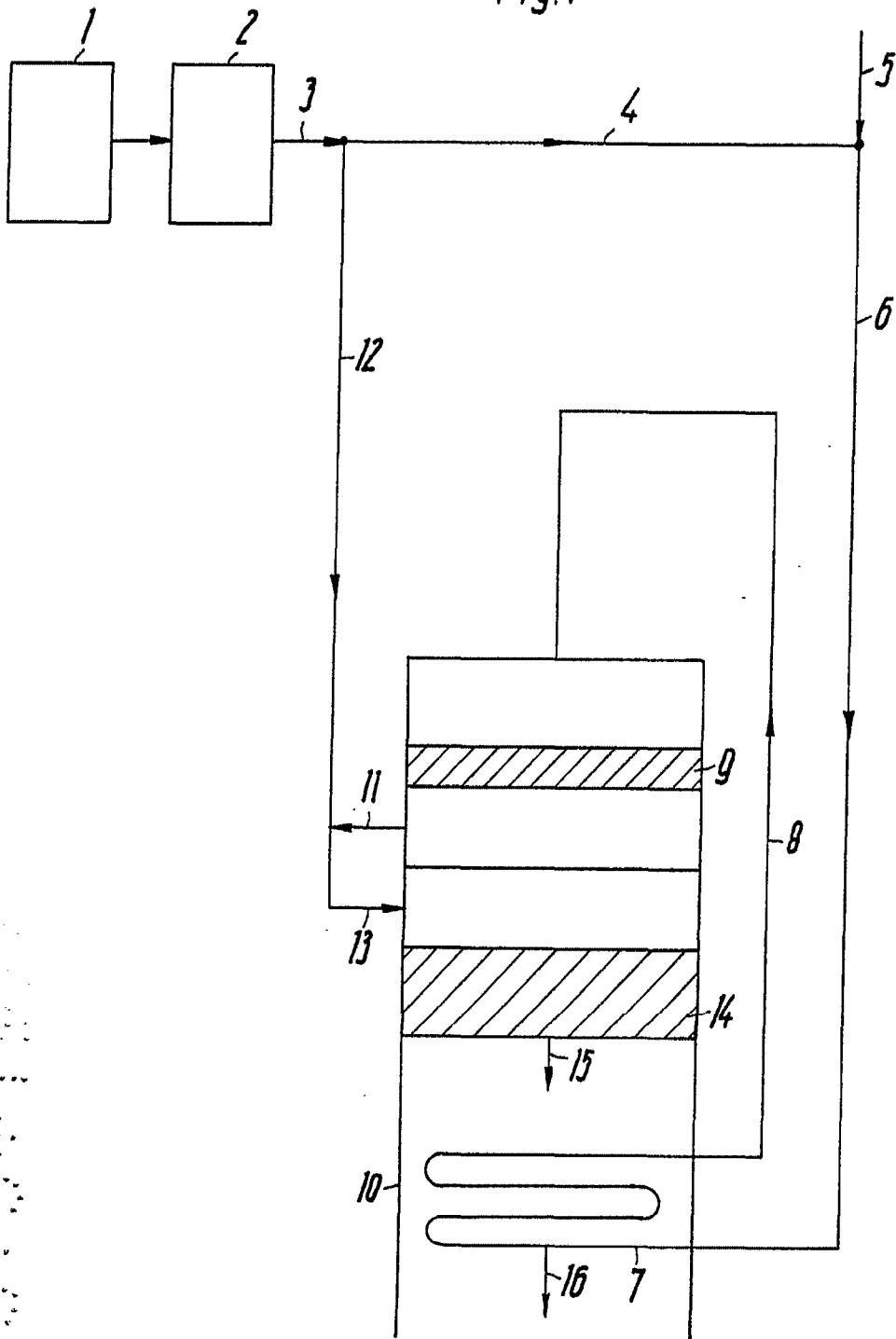
pey

PV6850

25 MAR 1974



Fig. 1

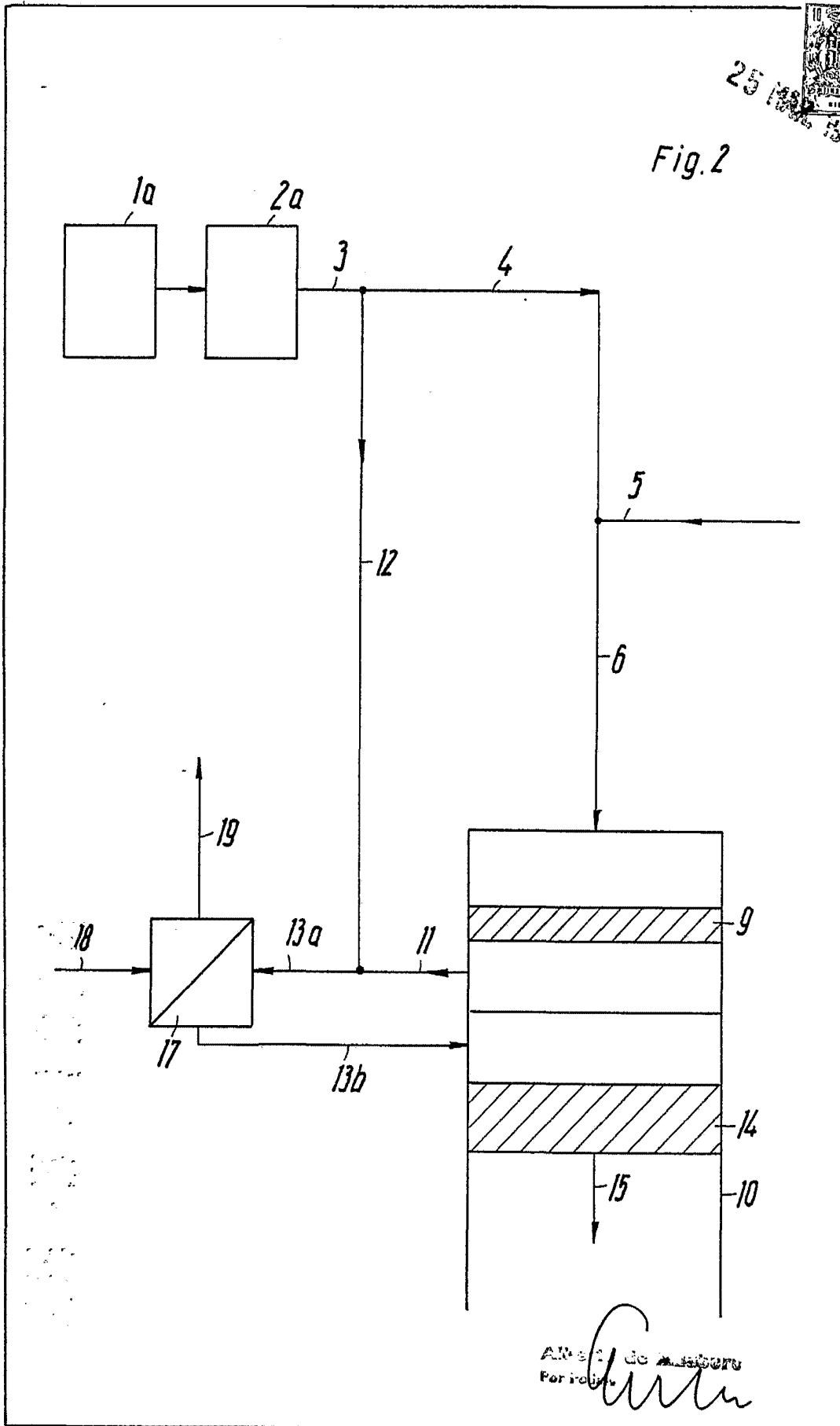


Alberto de MARRUFO
Por Inven.

PV6850



Fig. 2



Alfred de Meussens
Pat. Ing.