

432018

26 NOV. 1974

P.- 58.977

A Nr.: 6141  
"Schwefelsäure-  
-Kondensation"

Int. Cl.²: CO1B

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en ESPAÑA

por VEINTE años

A nombre de METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT

entidad alemana

establecida en Reuterweg 14, 6 Frankfurt am Main,  
República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ACIDO SUL-  
FURICO"

(Clase Internacional CO1b)

20-11-74

- 1 -

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de ácido sulfúrico a partir de gases húmedos que contienen  $\text{SO}_2$ , por transformación catalítica del contenido de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$ , enfriamiento directo de los gases húmedos que contienen  $\text{SO}_3$  con un medio acuoso, condensación del ácido sulfúrico en los gases enfriados por enfriamiento indirecto, por debajo del punto de rocío del ácido sulfúrico y evacuación del agua no necesaria para la formación del ácido sulfúrico, como vapor de agua con los gases finales.

En la llamada catálisis en seco, el contenido de  $\text{SO}_2$  de gases secos se transforma catalíticamente en  $\text{SO}_3$ , y el  $\text{SO}_3$  se absorbe en ácido sulfúrico. En la llamada catálisis en húmedo el contenido de  $\text{SO}_2$  de gases húmedos se transforma catalíticamente en  $\text{SO}_3$ . Puesto que la absorción del contenido de  $\text{SO}_3$  en ácido sulfúrico es difícil, a causa de la formación de nieblas de ácido sulfúrico, por lo general se separa por condensación un ácido sulfúrico formado a partir del  $\text{SO}_3$  y de vapor de agua. Gases húmedos que contienen  $\text{SO}_2$  se forman, por ejemplo, en la combustión de vapores que contienen  $\text{H}_2\text{S}$ , en la combustión ulterior de gases de escape del procedimiento Claus, que contienen  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ , o a partir de procesos metalúrgicos. Los gases que contienen  $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$  se hacen reaccionar con un contenido de oxígeno suficiente para la oxidación para formar  $\text{SO}_3$  y a temperaturas adecuadas, en la instalación de catálisis en presencia de cataliza-

dores de  $V_2O_5$ , y a continuación el ácido sulfúrico se separa por condensación en una instalación de condensación. El vapor de agua en exceso se evacúa en el gas de escape.

5                    Por la memoria de patente alemana 607.216 es sabido enfriar el gas húmedo, que contiene  $SO_3$ , que sale de la instalación de catálisis, en una primera etapa, a 280-300°C y después, en una segunda etapa, por enfriamiento a aproximadamente 150°C, separar por condensación el ácido sulfúrico. El enfriamiento en la primera etapa puede realizarse por enfriamiento indirecto por aire o por pulverización de agua. La etapa de condensación consiste en columnas de condensación, que están llenas con cuerpos de relleno. El enfriamiento en la condensación tiene que realizarse  
10                    lentamente y no debe de emplear un tiempo inferior a 0,5 segundos. Las columnas de condensación tienen que ser estructuradas de tamaño adecuadamente grande.

                    La memoria de patente alemana 641.258 describe un procedimiento en el que el enfriamiento y la condensación  
20                    se realizan en una etapa conjunta. Los gases se rocían en contracorriente con agua o con ácido sulfúrico diluido en una torre de rociado y se enfrían desde 300-400°C a 100°C. Las grandes cantidades de nieblas de ácido sulfúrico que se aparecen en este caso, tienen que ser separadas de los gases  
25                    en una disposición de purificación eléctrica del gas, dispues-

ta posteriormente.

La memoria de patente de los Estados Unidos 2.199.691 describe asimismo el enfriamiento y la condensación en una etapa conjunta, por rociado de los gases con ácido sulfúrico en contracorriente. El enfriamiento se realiza desde unos 315°C a 110°C y menos. El ácido sulfúrico se retira de la torre de rociado con 170-230°C, se mezcla con ácido sulfúrico enfriado a menos de 110°C, de forma que se establezca una temperatura de la mezcla inferior a 130°C, el ácido mezclado se enfría en un refrigerante a menos de 110°C y de este ácido enfriado se dirige una corriente parcial al enfriamiento por ácido y una corriente parcial a la torre de rociado.

La memoria de patente británica 692.109 describe el enfriamiento y la condensación en una etapa conjunta, enfriándose rápidamente el gas caliente en un inyector con ácido sulfúrico frío, a aproximadamente 20°C, hasta una temperatura de aproximadamente 60°C. Las nieblas de ácido sulfúrico formadas se precipitan en un filtro electrostático.

Los inconvenientes de estos procedimientos consisten en que, o bien hay que realizar un enfriamiento indirecto de los gases, muy costoso, o bien se produce una fuerte formación de nieblas de ácido sulfúrico, por lo que es necesaria una separación eléctrica.

Por la DT-OS 1.792.577 es sabido primero trans-

formar catalíticamente en  $\text{SO}_3$  el contenido de  $\text{SO}_2$  existente en gases de escape de instalaciones de calderas de vapor, enfriar el gas que contiene  $\text{SO}_3$  a temperaturas de 200-140°C por intercambio de calor indirecto, y separar las  
5 nieblas de ácido sulfúrico obtenidas en este caso, a igual temperatura, en un separador Cottrell. En este caso existe el gran peligro de la formación de condensado en el enfriamiento en los cambiadores de calor indirectos, y es costosa la separación de las nieblas.

10 Por la DT-AS 1.467.157 es sabido enfriar primeramente los gases desde aproximadamente 275°C a 245°C, en un dispositivo de concentración, por rociado en contracorriente, con una pequeña cantidad de ácido sulfúrico a alrededor de 160°C y al 80%, y después enfriar los gases en una  
15 segunda etapa, por rociado en contracorriente con una gran cantidad de ácido sulfúrico enfriado, aproximadamente al 80%, hasta tanto que el ácido sulfúrico se separe por condensación. En la primera etapa resulta un ácido a 250°C y al 94%. En este procedimiento hay que hacer circular por bombeo  
20 ácido sulfúrico caliente.

La invención tiene la misión de evitar los inconvenientes de los procedimientos conocidos y en especial de hacer posible una eliminación amplia del contenido de  $\text{SO}_3$  con el menor gasto posible de funcionamiento y de aparatos,  
25 incluso para gases muy pobres en  $\text{SO}_3$ .

Esta misión se resuelve según la invención de forma que el enfriamiento directo de los gases húmedos que contienen  $\text{SO}_3$  se realiza a 190-270°C en un Venturi vertical, en isocorriente con ácido sulfúrico diluído inyectado, una parte del ácido sulfúrico se separa en un depósito colector situado bajo el extremo de salida del Venturi, los gases son conducidos desde el Venturi a un espacio de decantación, allí se separa otra parte del ácido sulfúrico en un depósito colector, los gases enfriados procedentes del espacio de decantación son conducidos a un condensador, el ácido sulfúrico separado allí por condensación durante el enfriamiento indirecto, es conducido al ácido sulfúrico separado en el Venturi y en el espacio de decantación, a partir del ácido sulfúrico reunido, después de un enfriamiento, se retira como producción una cantidad correspondiente a la de ácido sulfúrico recién formado, y el resto de ácido sulfúrico enfriado se inyecta de nuevo en el Venturi.

Por un contenido muy pequeño de  $\text{SO}_2$  de los gases, se entiende aproximadamente 0,5-1,5% en volumen. El ácido sulfúrico diluído empleado en el Venturi vertical tiene una concentración de aproximadamente 85-97% en peso. Se le inyecta con una temperatura de aproximadamente 40-80°C.

Por medio de la retirada del ácido de producción se mantienen ampliamente constantes la cantidad y la

concentración del ácido conducido en circuito.

La concentración del ácido sulfúrico reunido depende principalmente de la temperatura del ácido sulfúrico separado en los depósitos colectores y por ello de la temperatura de salida del gas desde el espacio de decantación, así como del contenido de agua de los gases húmedos que contienen  $\text{SO}_3$  entrantes. La concentración del ácido aumenta con una temperatura creciente y con un contenido de agua decreciente. Un mayor contenido de  $\text{SO}_3$  de los gases húmedos produce sólo una escasa elevación de la concentración del ácido.

Una forma de realización preferente de la invención consiste en que los gases se enfrían a 110-150°C en la condensación. En este intervalo se alcanza una amplia condensación del contenido de ácido sulfúrico, de forma que el gas de escape contiene poco ácido sulfúrico. El contenido de ácido sulfúrico en el gas de escape del condensador depende ampliamente de la temperatura de condensación y del contenido de agua de los gases. El contenido de ácido sulfúrico disminuye con una temperatura decreciente y con un contenido de agua creciente. Una elevación del contenido de  $\text{SO}_3$  de los gases húmedos dá lugar sólo a una escasa elevación del contenido de ácido sulfúrico en el gas de escape. Una variación de la temperatura de enfriamiento en el enfriamiento directo en el Venturi no tiene prácticamente nin-

guna influencia sobre el contenido de ácido sulfúrico en el gas de escape.

5 Una forma de realización preferente consiste en que el contenido de agua de los gases húmedos que contienen  $\text{SO}_3$ , es de 5-30% en volumen. En este intervalo pueden conseguirse elevadas concentraciones de ácido sulfúrico y pequeños contenidos de ácido sulfúrico en el gas de escape.

10 Una forma de realización preferente consiste en que con contenidos de agua del gas húmedo que contiene  $\text{SO}_3$  en el margen superior, el enfriamiento directo se realiza a temperaturas en el margen superior de temperaturas, y el enfriamiento indirecto en la condensación se realiza a temperaturas en el margen inferior. Con ello se logra una elevada concentración del ácido sulfúrico, y el contenido de ácido sulfúrico de los gases de escape es bajo. Por encima  
15 de unos 220°C en el enfriamiento directo, resulta un ácido sulfúrico a más de 90% en peso, para los contenidos de agua indicados y por debajo de unos 124°C en la condensación, el contenido de ácido sulfúrico en el gas de escape es inferior  
20 a 10 partes por millón.

Una forma de realización preferente consiste en que los gases son conducidos desde el Venturi vertical al espacio de decantación a través de un Venturi horizontal. De este modo se establece un tratamiento posterior de los gases  
25 con el ácido sulfúrico no separado en el Venturi vertical.

Una forma de realización preferente consiste en que a partir de los depósitos colectores del Venturi y del espacio de decantación se retira ácido sulfúrico, se enfría y se le devuelve de nuevo, y en que la temperatura del ácido sulfúrico en el depósito colector se mantiene por debajo de 120°C. De este modo sólo se bombea ácido sulfúrico relativamente frío. Convenientemente, el ácido sulfúrico fluye desde el depósito colector del Venturi vertical al depósito colector del espacio de decantación, dentro del que fluye también el ácido sulfúrico procedente del condensador. El ácido sulfúrico procedente del espacio de decantación se bombea a través de un refrigerante y allí se enfría a aproximadamente 40-80°C. Una parte del ácido sulfúrico enfriado se devuelve por bombeo al depósito colector del espacio de decantación y se mantiene su temperatura por debajo de 120°C. Por debajo de esta temperatura se puede trabajar con materiales normales para el refrigerante de ácido y para la bomba. Una parte del ácido enfriado se inyecta en el Venturi vertical y una parte se retira como producción.

Otra forma de realización preferente consiste en que los gases procedentes de la condensación se conducen a un Venturi vertical, allí se inyecta agua en isocorrente, una parte del agua se separa en un depósito colector por debajo del extremo de salida del Venturi, los gases son conducidos desde el Venturi a un espacio de decantación, allí

se separa más agua en un depósito colector, los gases son  
conducidos a la parte superior del espacio de decantación  
a través de cartuchos filtrantes y después son evacuados  
como gases finales. De este modo se pueden eliminar inclu-  
5 so los últimos restos de las nieblas de ácido sulfúrico a  
partir del gas de escape de la condensación. Simultánea-  
mente el gas se enfría a 60-80°C en el Venturi, de forma  
que las instalaciones dispuestas a continuación pueden ser  
de material artificial. El gas de escape de la condensa-  
10 ción se conduce previamente a través de un separador mecá-  
nico por pulverización.

La invención se explica más detalladamente y a  
título de ejemplo, con ayuda de la figura.

A través de la tubería 1 se introducen gases  
15 húmedos, que contienen  $\text{SO}_2$ , con un bajo contenido de  $\text{SO}_3$   
y con una temperatura de aproximadamente 450°C, en un reac-  
tor de catálisis 2. En dos lechos de catálisis 3a y 3b, con  
catalizadores de vanadio, se transforma en  $\text{SO}_3$  el conteni-  
do de  $\text{SO}_2$ . Entre los lechos de catálisis 3a y 3b tiene lu-  
20 gar un enfriamiento intermedio del gas de reacción por me-  
dio de aire, que es succionado a través de un filtro de  
aire 4 y es insuflado mediante el ventilador 5 en un dis-  
positivo de mezclado 6. Los gases que contienen  $\text{SO}_3$ , con  
una temperatura de aproximadamente 420°C, son conducidos  
25 a través de la tubería 7 a la parte superior de un Venturi

vertical 8. Allí tiene lugar un enfriamiento directo con ácido sulfúrico, que es inyectado a través de la tubería 9 en isocorriente con los gases. Una parte del ácido sulfúrico inyectado se separa en el depósito colector 10a, por debajo de la salida del Venturi 8. El gas y el ácido sulfúrico inyectado restante circulan dentro de un Venturi horizontal 11 y allí son tratados posteriormente. Desde el Venturi 11 circulan dentro del espacio de decantación 12, donde el ácido sulfúrico inyectado restante se separa ampliamente y cae en el depósito colector 10b. El gas, con una temperatura de 190-270°C, es conducido a través de la tubería 13 al condensador 14, y allí es enfriado indirectamente a 110-150°C. El enfriamiento indirecto se realiza mediante agua, que es introducida por la tubería 15 y es evacuada por la tubería 16. El condensador 14 está conformado como un refrigerante tubular de un material resistente a la corrosión. Por la tubería 17 el gas de escape pasa a un separador mecánico por pulverización (rejilla metálica) 18 y es evacuado por la tubería 19. Desde el condensador 14, el ácido sulfúrico separado por condensación es conducido por la tubería 20 al depósito colector 10b. Igualmente, el ácido procedente del depósito colector 10a fluye por la tubería 21 al depósito colector 10b. Desde el depósito colector 10b el ácido sulfúrico reunido es bombeado por la tubería 22, la bomba 23, y la tubería 24 a un refri-

gerante 25 y allí es enfriado a aproximadamente 40-80°C. Una parte del ácido enfriado es retirada por la tubería 26 como producción, una parte es inyectada de nuevo en el Venturi 8 por la tubería 9 y una parte es conducida de nuevo al depósito colector 10b por la tubería 27. Por medio de la devolución del ácido enfriado al depósito colector 10b, la temperatura del ácido sulfúrico reunido se mantiene por debajo de 120°C.

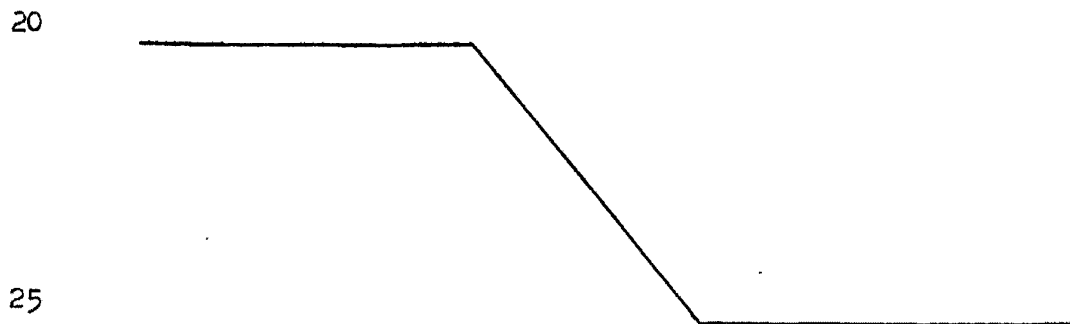
El gas de escape procedente de la tubería 19 es conducido a un Venturi vertical 28, allí es tratado con agua fría, que es inyectada en isocorriente por la tubería 29. Una parte del agua se separa en el depósito colector 30a. El resto del agua y el gas son tratados posteriormente en un Venturi horizontal 31 y son conducidos al espacio de decantación 32. En la parte superior están dispuestos cartuchos filtrantes 33, en los que se separan los últimos restos de agua y de nieblas. El líquido separado en el espacio de decantación 32 y en los cartuchos filtrantes 33 cae al depósito colector 30b y fluye por la tubería 34 al depósito colector 30a. Desde el depósito colector 30a se retira el líquido por la tubería 35. Por la tubería 36, el gas es conducido a la chimenea.

Para evitar una condensación de ácido sulfúrico en la tubería 13, ésta puede estar conformada como una tubería de doble envolvente. Por la tubería exterior se

conducen los gases calientes y así se impide que los gases húmedos se enfríen en el tubo interior y que por ello tenga lugar formación de condensado.

5 Los ejemplos se llevaron a cabo con una cantidad de gas de 10.000 Nm<sup>3</sup>/h (Nm<sup>3</sup> = metros cúbicos medidos en condiciones normales), una presión de 800 mm de columna de agua en la etapa de enfriamiento directo y una presión de 600 mm de columna de agua en el condensador.

- 10 A = Contenido de SO<sub>2</sub> de los gases, en % en volumen  
B = Contenido de agua de los gases, en % en volumen  
C = Temperatura en el enfriamiento directo, en °C.  
D = Temperatura en la condensación, en °C  
E = Concentración del ácido sulfúrico de producción, en %  
15 en peso  
F = Contenido de ácido sulfúrico en el gas final, en partes por millón  
G = Concentración del ácido sulfúrico condensado, en % en  
20 peso



|   | <u>A</u> | <u>B</u> | <u>C</u> | <u>D</u> | <u>E</u> | <u>F</u> | <u>G</u> |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|   | 0,6      | 5,0      | 200      | 110      | 94,0     | 1,57     | 78,1     |
|   | 5,0      | 15,0     | 200      | 130      | 92,0     | 9,42     | 79,4     |
|   | 0,9      | 30,0     | 230      | 120      | 90,8     | 0,33     | 65,8     |
| 5 | 0,8      | 18,0     | 230      | 150      | 92,9     | 39,90    | 79,8     |
|   | 4,0      | 20,0     | 250      | 110      | 94,4     | 0,28     | 68,1     |
|   | 1,5      | 25,0     | 250      | 130      | 93,6     | 2,19     | 71,6     |

10 Las ventajas de la invención consisten en que el enfriamiento en la etapa de enfriamiento directo puede realizarse con ácido sulfúrico, en que por la conducción en isocorriente puede ser inyectado ácido sulfúrico rela-  
15 tivamente frío y a pesar de ello se logra la temperatura de salida necesaria de los gases, en que, en el enfriamiento directo se absorbe una gran parte del contenido de SO<sub>3</sub> y con ello se puede mantener pequeño el condensador. Se forman cantidades muy pequeñas de nieblas de ácido sulfúrico. Los costos de instalación y de funcionamiento son correspondientemente económicos. Se pueden tratar también ga-  
20 ses con un contenido muy pequeño de SO<sub>2</sub>.

25 La presente solicitud que corresponde a la presentada en República Federal Alemana, el 24 de Diciembre de 1.973, bajo el n.º. P 23 64 579.6, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- REIVINDICACIONES -

5 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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1a.- Procedimiento para la producción de ácido sulfúrico a partir de gases húmedos, que contienen  $\text{SO}_2$ , por transformación catalítica del contenido de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$ , enfriamiento directo de los gases húmedos, que contienen  $\text{SO}_3$ , con un medio acuoso, condensación del ácido sulfúrico en los gases enfriados por enfriamiento indirecto por debajo del punto de rocío del ácido sulfúrico, y evacuación  
10 del agua no necesaria para la formación de ácido sulfúrico, como vapor de agua con los gases finales, caracterizado porque el enfriamiento directo de los gases húmedos que contienen  $\text{SO}_3$  se realiza a 190-270°C en un Venturi vertical en isocorriente con ácido sulfúrico diluido inyectado, una  
15 parte del ácido sulfúrico se separa en un depósito colector por debajo del extremo de salida del Venturi, los gases son conducidos desde el Venturi a un espacio de decantación, allí se separa otra parte del ácido sulfúrico en un depósito colector, los gases enfriados procedentes del  
20 espacio de decantación son conducidos a un condensador,

el ácido sulfúrico separado allí por condensación en el enfriamiento indirecto es conducido al ácido sulfúrico separado en el Venturi y en el espacio de decantación, a partir del ácido sulfúrico reunido, después de un enfriamiento, se retira, como producción, una cantidad correspondiente a la del ácido sulfúrico recién formado, y el resto del ácido sulfúrico enfriado se inyecta de nuevo en el Venturi.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los gases se enfrían en la condensación a 110 - 150°C.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el contenido de agua de los gases húmedos que contienen  $SO_2$  es de 5-30% en volumen.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque con contenidos de agua del gas húmedo que contiene  $SO_2$  en el margen superior, el enfriamiento directo tiene lugar a temperaturas en el margen superior de temperaturas, y el enfriamiento indirecto en la condensación tiene lugar a temperaturas en el margen inferior.

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque los gases procedentes del Venturi vertical son conducidos al espacio de decantación a través de un Venturi horizontal.

6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones

5 1ª a 5ª, caracterizado porque a partir de los depósitos colectores del Venturi y del espacio de decantación, se retira ácido sulfúrico, éste es enfriado y devuelto, y porque la temperatura del ácido sulfúrico en el depósito colector se mantiene por debajo de 120°C.

10 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque los gases procedentes de la condensación son conducidos a un Venturi vertical, allí se inyecta agua en isocorriente, una parte del agua se separa en un depósito colector por debajo del extremo de salida del Venturi, los gases son conducidos desde el Venturi a un espacio de decantación, allí se separa más agua en un depósito colector, los gases son conducidos a la parte superior del espacio de decantación a través de car-  
15 tuchos filtrantes y después son evacuados como gases finales.

8ª.- Procedimiento para la producción de ácido sulfúrico.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañen y para los fines que se han especificado.

25



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

Madrid,

26 NOV. 1974

P.A.

Fernando de Elizaburu  
Por Poder



5

10

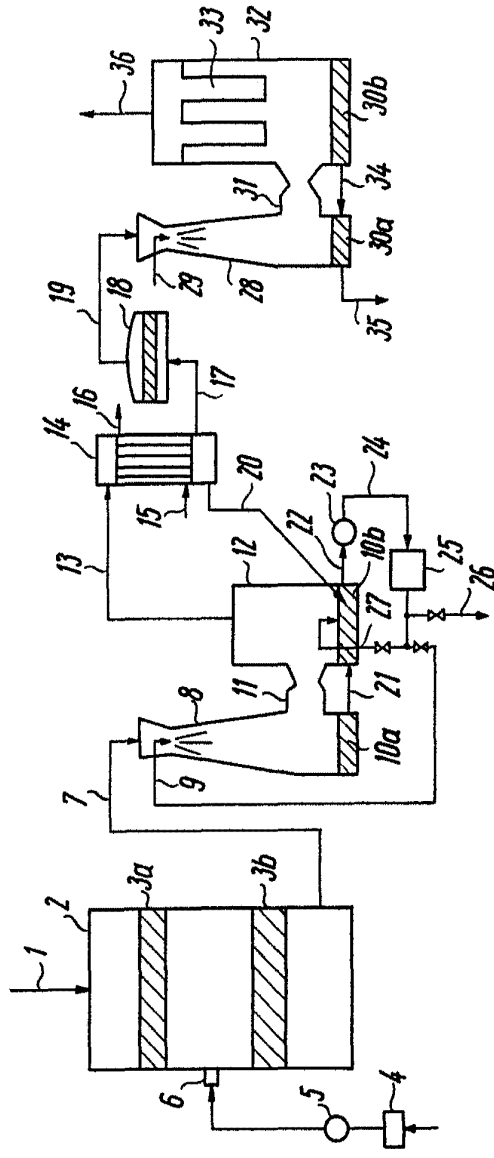
15

20

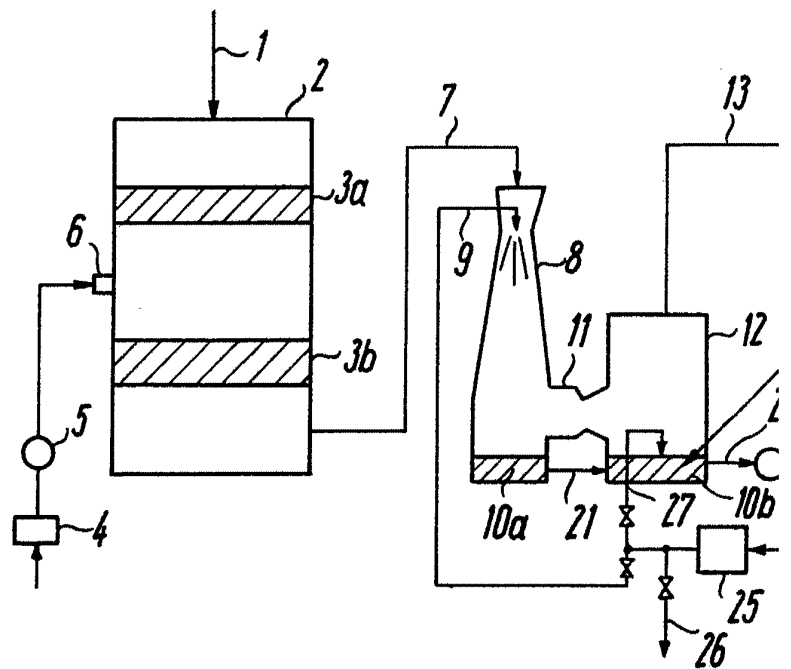
25

20-11-74  
IGF.

- 18 -



Fernando de Elizaburu  
Por Poder.



Fernando de Elizburu  
Por Poder.

