

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

20 SET. 1978

ES

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

NUMERO
457541
FECHA DE PRESENTACION
3 MAR. 1978

A1

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 27 09 455.9	4 Marzo 1.977	Alemania

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO1B	

64 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE DIOXIDO DE AZUFRE LIQUIDO".-

71 SOLICITANTE (S)

FIRMA DAVY POWERGAS GmbH.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

KOLN (REP.FED.DE ALEMANIA), Aachener Str. 95B

72 INVENTOR (ES)

Wilhelm Henk y Paul Schmitz

73 TITULAR (ES)

FIRMA DAVY POWERGAS GmbH.

74 REPRESENTANTE

M.V. DE LA TORRE.-

**POOR
QUALITY**

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación del dióxido de azufre líquido por la combustión del azufre con aire, refrigeración a baja temperatura de los gases de combustión que contienen el dióxido de azufre, la licuación del dióxido de azufre bajo presión y a una temperatura dentro del margen de 30 hasta 70°C. bajo cero, y la separación del dióxido de azufre líquido del gas restante.-

Para la fabricación de dióxido de azufre líquido se conocen, en un principio, dos procedimientos. En uno de estos procedimientos, el gas que contiene el dióxido de azufre (SO_2) y que se obtiene por la combustión de azufre ó bien por la calcinación de los minerales de azufre, es sometido a una absorción de presión con agua, con la que el SO_2 es adsorbido por el agua. A continuación, el dióxido de azufre SO_2 es expulsado otra vez de la solución por medio de vapor, el vapor de agua es condensado y el SO_2 de elevado porcentaje licuado por la refrigeración, una vez efectuado el secado y la compresión del mismo. Con éste procedimiento se produce un ácido sulfúrico residual con un contenido de agua, el cual ha de ser expulsado para ser sustituido por el ácido concentrado. Además, la generación de las aguas residuales es considerable. En el segundo procedimiento, los gases con el contenido de SO_2 son enfriados, sin ser efectuada ninguna concentración previa, dentro de una instalación frigorífica, siendo licuada de éste modo una parte del dióxido de azufre SO_2 . El gas de escape de éste sistema acusa un elevado contenido de SO_2 , que es del orden del 3 hasta

el 5% volumétrico.-

30 La presente invención tiene por objeto crear un procedimiento para la fabricación de dióxido de azufre líquido, en el cual se produce un gas de escape muy pobre en SO_2 y en el que no se presenta ningún ácido sulfúrico con contenido de -- agua, para el cual no existe ninguna posibilidad de aprovechamiento satisfactorio.-

35 De acuerdo con la presente invención, éste objeto se consigue con el procedimiento mencionado al principio por el -- hecho de que el dióxido de azufre, que todavía ha quedado en -- el gas restante, es transformado mediante oxidación por contacto en trióxido de azufre; que el trióxido de azufre es absorbido, con la formación de ácido sulfúrico concentrado, y que éste ácido sulfúrico concentrado es desdoblado, por lo menos en parte, dentro de la zona de combustión del azufre formándose -- dióxido de azufre. El rendimiento total en SO_2 líquido es de -- 99,6 hasta 99,8%, en comparación con tan sólo el 99%, aproximadamente, en el procedimiento de absorción a presión antes mencionado, en el cual se producen, a causa de las aguas residuales, unas pérdidas en azufre. La instalación de contacto para la fabricación de ácido sulfúrico está compuesta con preferencia tan sólo por una capa de contacto con intercambiador de calor y absorbedor dispuestos a continuación de la misma. Por lo tanto, la inversión para la fabricación de ácido sulfúrico del resto de gas de la licuación es relativamente reducida. Para -- efectuar el desdoblamiento del ácido sulfúrico concentrado, re -- tornado, no se necesita ninguna aportación especial de calor, 50 dado que por la combustión del azufre es producido calor sufi- 55

60 ciente. El procedimiento puede ser aplicado naturalmente tam-
bien en aquellos casos en que el gas con contenido en dióxido
de azufre es producido de otra manera como, por ejemplo, por -
la calcinación de minerales de azufre, por el desdoblamiento -
de ácido sulfúrico residual, ó bien por la combustión de resi-
duos con contenido de azufre. Las temperaturas dentro de la zo-
na de combustión de azufre, en la que es realizado el desdoble-
miento del ácido sulfúrico retornado, oscilan por lo general -
entre los 900 y los 1.600°C., pero con preferencia entre 1000
65 hasta 1.400°C. -

De acuerdo con una preferida forma de realización, -
de la presente invención se ha previsto que es desdoblada una
parte del ácido sulfúrico concentrado, mientras que el gas que
procede de la zona de combustión del azufre, es secado con la
70 otra parte de éste ácido sulfúrico concentrado. Como consecuen-
cia de la hidrólisis de ácido en la zona de combustión del azu-
fre, el gas de salida con contenido en SO_2 contiene también du-
rante el secado del aire empleado en la combustión cierta hume-
dad que en la subsiguiente refrigeración a baja temperatura y
75 en la licuación del SO_2 conduciría a la formación de hielo y a
fenómenos de corrosión. Por éste motivo, el gas con contenido
en SO_2 es secado con una parte del ácido sulfúrico concentra-
do; las neblinas de ácido sulfúrico, que todavía contiene el -
gas, son eliminadas, y a continuación, el gas es conducido ha-
80 cia la instalación de licuación. Simultáneamente con el secado
se realiza un enfriamiento del gas como, por ejemplo, desde --
los 500 a 50°C. En el curso del secado, el ácido sulfúrico con

centrado absorbe un poco de agua, y se diluye en éste caso a aproximadamente el 96%. Al mismo tiempo se absorbe el SO_2 (dióxido de azufre) del gas de combustión del azufre, de manera que a continuación, el ácido es desgasificado convenientemente.-

Como medida, de una manera preferente se ha previsto que el ácido, que se produce en el secado, es desgasificado por el contacto con el resto del gas y antes de producirse la oxidación por contacto del mismo, para ser expulsada a continuación una parte de éste ácido, que es necesaria para mantener constante la cantidad de agua dentro del sistema, siendo empleada la parte restante del ácido para la absorción de trióxido de azufre. Por el contacto con el gas restante, que es de un contenido relativamente pobre en SO_2 , el ácido del secado transmite casi por completo al gas restante el dióxido de sulfuro SO_2 absorbido. Este dióxido retorna, por consiguiente, al proceso. El ácido de secado con una concentración de 96%, aproximadamente, se emplea a continuación en parte para la absorción de SO_3 , formándose ácido sulfúrico de concentración normal, por ejemplo, ácido del 98%. Debido a que por el secado incompleto de las sustancias de partida llega a introducirse en el proceso también un poco de vapor de agua, una parte del ácido de secado, la cual corresponde a ésta cantidad de agua, es expulsada del proceso. De éste modo se evita que se enriquezca dentro del sistema el agua arrastrada y baje la concentración del ácido dentro de la fase de la absorción del SO_3 y de la fase de secado de gas del SO_2 .-

110 Convenientemente, el gas caliente, procedente de la
zona de combustión del azufre, es mezclado con una parte del -
gas secado, de modo que se produce una temperatura de la mez-
cla, que oscila entre 200 y 450°C. El gas seco con contenido de
SO₂, el cual ha sido recirculado, tiene por lo general una tem-
115 peratura entre los 25 y los 75°C., pero con preferencia de 40
hasta 60°C. De acuerdo con otra forma de realización, el gas ca-
liente, procedente de la zona de combustión del azufre, es en-
friado por el intercambio de calor con vapor de agua ó con el
gas restante antes de la oxidación por contacto de éste último,
120 hasta una temperatura que está del orden de los 200 hasta los
450°C. Gracias a estos enfriamientos se evita que como conse-
cuencia de una temperatura de gas demasiado alta se produzca -
durante el secado una formación excesiva de neblina de ácido -
sulfúrico.-

125 Con preferencia, la combustión del azufre y el enfria-
miento del gas de combustión y el secado del mismo igual como
la licuación de dióxido de azufre SO₂ se realizan bajo una pre-
sión que puede variar de 3 hasta 12 atmósferas. En éste caso,
el procedimiento se lleva a efecto, desde la compresión de ai-
130 re hasta la licuación del SO₂ inclusive, bajo presión, por lo
que para la combustión de azufre, para el enfriamiento del gas
de combustión y para el secado del mismo resultan volúmenes -
más reducidos, de manera que se reducen los costos de inversión
para ésta parte de la instalación. Los costos para la compre-
135 sión del gas se han de aplicar de todos modos para la licuación
del SO₂, por lo que no se producen, en cuanto a ello, gastos -
adicionales.-

De acuerdo con otra forma de realización se ha previsto que también la desgasificación del ácido de secado y la entrada en contacto con el resto del gas, incluso la absorción del SO_3 (trióxido de azufre) se realizan bajo una presión del orden de 3 hasta 12 atmósferas. En ésta forma de realización, la instalación de contacto para el gas restante, de por sí ya pequeña, resulta aún más pequeña, dado que conforme a la más elevada presión de gas se han de procesar ahora volúmenes de gas más reducidos.-

A continuación, la presente invención se describe con más detalles por medio del plano adjunto que representa el esquema de flujo de una instalación para la realización del procedimiento según invención y en una determinada forma de realización.-

Dentro de la fosa de fusión de azufre 1, el azufre es fundido por medio de un intercambiador de calor 1a, calentado con vapor de 6 atmósferas. El azufre líquido es pasado, por medio de una bomba de azufre 2 a través de un filtro de azufre 3, con una presión de aproximadamente 7 atmósferas a un quemador combinado de azufre y ácido sulfúrico. Para ello se emplea con preferencia un quemador de tres sustancias con pulverización por ultrasonido. El aire de combustión es aspirado por el compresor 5 a través del filtro de aire 4, siendo comprimido hasta aproximadamente 6,5 atmósferas, secado en la instalación de secado del gel de sílice 6, hasta un contenido residual de agua de aproximadamente 50 mgrs./Nm^3 y transportado al horno 8. Una reducida parte del aire seco es comprimido en el compresor 7 de

165 6,3 atmósferas hasta 10,3 atmósferas y conducida al quemador el
trasónico de tres sustancias como medio de pulverización.-

Del azufre del ácido retornado y del aire se forma -
dentro del horno 8 a una temperatura de 1.180°C. un gas con -
aproximadamente 15,5% vol. de dióxido de azufre SO_2 y con - -
170 aproximadamente el 1% volumétrico de vapor de agua. Gracias a
la recirculación del gas seco con el SO_2 , el cual tiene una -
temperatura de 50°C., a través del soplador 11, la temperatura
del gas, antes de ser efectuada su entrada a la torre de enfria
miento y de secado 9, es bajada desde 1.180°C. hasta 400°C. -

175 Dentro de la torre de enfriamiento 9, el gas es enfriado hasta
aproximadamente 50°C. El calor que se libera es transmitido al
ácido sulfúrico del 96 hasta el 98%, el cual está en circula--
ción..Además, el agua contenida en el gas es absorbida por el
ácido. En la combustión de azufre y en la disociación ó el des

180 doblamiento de ácido sulfúrico se producen además pequeñas can
tidades de trióxido de azufre. Por su entrada a la torre de en
friamiento y de secado 9, del trióxido de azufre y de una parte
de agua contenida en el gas se forman neblinas de ácido sulfú
rico (niebla de anhídrido sulfúrico) que son separadas, en parte

185 dentro de la parte interior de la torre y casi al 100% en el -
filtro de tipo Brink Mist 10. La bomba de ácidos 12 transporta
el ácido, a través del refrigerador de ácidos 13, otra vez al
cabazal de la torre. La concentración del ácido dentro de la to
rre de secado 9 es mantenida por el suministro de ácido con un

190 98,4% en peso de H_2SO_4 procedente del absorbedor de SO_3 de una
manera constante dentro de un nivel del 96 hasta el 98% de - -
 H_2SO_4 . La cantidad de ácido, que se compone del SO_3 y del H_2O

absorbidos, es retornada a la torre de absorción 21 para el trióxido de azufre.-

195

El gas con contenido de dióxido de azufre, el cual g está desnebulizado y secado en la torre de secado 9, es enfriado dentro del refrigerador de gas de SO_2 , 14, en contra-corriente siendo añadido el resto de gas que sale del aparato de licuefacción del SO_2 , 15. Dentro de la instalación de licuefacción 15 del SO_2 , se realiza a una temperatura de 50 hasta 70°C. bajo cero la licuefacción ó licuación de la mayor parte del dióxido de azufre.-

200

Las bajas temperaturas son producidas por la instalación frigorífica 16. El gas restante que sale del aparato de licuefacción 15 contiene todavía el 1% volumétrico, aproximadamente, de SO_2 . Antes de procederse al ulterior procesamiento del gas restante, la presión del gas es bajada de aproximadamente 6 hasta aproximadamente 1,2 atmósferas.-

205

Como consecuencia de la elevada presión parcial del SO_2 dentro de la torre de secado 9, el ácido de entrada desde la torre 9 al absorbedor de SO_3 contiene relativamente mucha cantidad de dióxido disuelto de azufre. En la torre de desgasificación 17, el ácido de entrega es puesto en contacto con el gas restante. En éste caso, la mayor parte del dióxido de azufre disuelto en el ácido, es absorbida por la fase gaseosa, debido a la reducida presión parcial del SO_2 dentro de la misma. A continuación, el gas restante que contiene aproximadamente el 1% volumétrico de SO_2 , es calentado dentro del intercambiador térmico 18 y seguidamente por el radiador eléctrico 20 hasta -

210

215

220 la temperatura necesaria para la catálisis. En la fase sencilla de contacto 19 se transforma tanta cantidad de SO_2 en SO_3 , que para la licuefacción de SO_2 se consigue un grado de rendimiento total de la instalación de por lo menos el 99,5%. Dentro del intercambiador térmico 18, el gas contactado transmite la mayor parte de su calor al gas de escape que se está aportando.-

225
230 Dentro de la torre de absorción 21, el SO_3 es absorbido por ácido sulfúrico del 98,4%, y con ello, todo el calor es transmitido al ácido en circulación. Con el fin de mantener constante la concentración del ácido, se añade un ácido del 96 hasta el 98% procedente de la torre de secado 9. La bomba de ácidos retorna el ácido, a través del refrigerador de ácidos - 24, otra vez al cabezal de la torre. El ácido de entrega, que vuelve a la torre de secado 9 y al horno 8, es derivado del sistema de circulación. La cantidad de ácido sulfúrico que es introducida por pulverización en el horno 8, corresponde a las cantidades de ácido que se han formado del trióxido de azufre.

235
240 Visto en total, se entrega una muy reducida cantidad de ácido del 96% hasta el 98% por la tubería 26. Esta cantidad corresponde a la diferencia entre el agua contenida en el aire que pasa al horno (50 mgrs./Nm^3) y el agua que está contenida en el dióxido líquido de azufre y en el gas de escape. El dióxido de azufre líquido sale de la instalación por medio de la tubería 27.-

245 Antes de la salida del gas de escape por la chimenea 28 hacia el medio ambiente, en el filtro de tela metálica 22 se

separan las pequeñas gotas de ácido que en su caso puedan haber sido arrastradas. La tubería de retorno hasta por delante de la instalación de contacto con el soplador de puesta en marcha 25
250 sirve tan sólo para el calentamiento previo de la parte de ácido sulfúrico de la instalación.-

Ejemplo.-

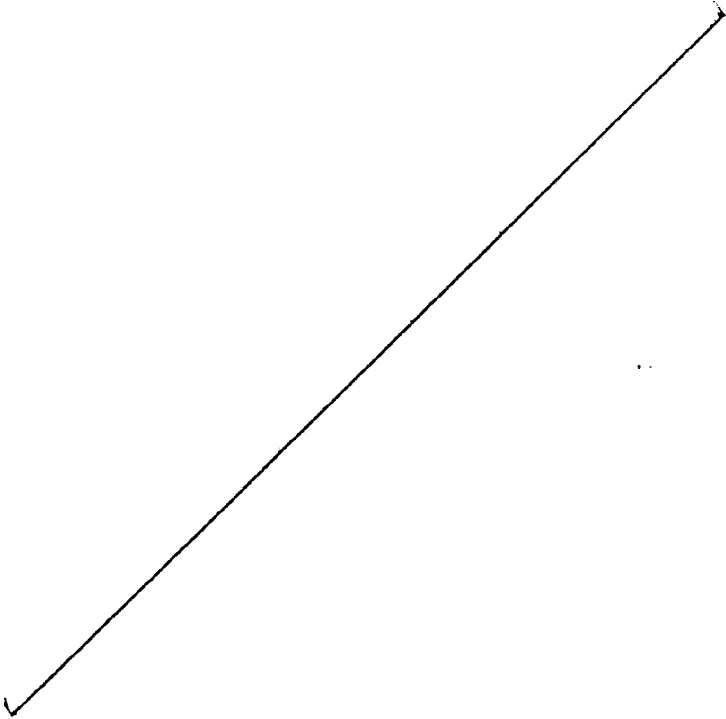
En un horno se queman 94,3 kgs/h de azufre líquido — con 430,9 Nm³/h de aire seco con adición de 16,9 kgs/h de ácido sulfúrico al 98,4% a una temperatura de 1.180°C. Del horno —
255 salen 439,3 Nm³/h de gas de combustión junto con el SO₂ de 15,5% volumétrico; con el 6,0% volumétrico de O₂; con el 1,0% volumétrico de H₂O y con el 77,5% volumétrico de N₂. Una vez efectuado el enfriamiento hasta 400°C, el gas es secado con ácido sulfúrico del 96 al 98%; siendo conducido a la fase de secado 132,8
260 kgs/h de ácido sulfúrico al 98,4% y extraídos de la misma 135,5 kgs/h de ácido sulfúrico al 96%. Después de la compresión hasta 5 atms, el gas secado, con el 15,6% volumétrico de SO₂, es enfriado hasta temperaturas que oscilan entre 50 y 70°C. bajo ce-
265 ro. Se obtienen 107,5 kgs/h. de dióxido de azufre líquido y 370,9 Nm³/h de gas restante con un contenido de 1,1% volumétrico de SO₂ y de 7,1% volumétrico de O₂.-

Después de su contacto con el ácido de secado, éste — gas es calentado con fines de su desgasificación hasta 410°C.,
270 para luego ser transformado en una capa de contacto. Se obtienen 369,1 Nm³/h de gas de contacto con el 1,0% volumétrico de SO₃, 0,1% volumétrico de SO₂, 6,7% volumétrico de O₂ y con 92,2% volumétrico de N₂. Después del enfriamiento hasta 125°C, en —

275 cambio térmico con el gas restante que fluye al horno de contac-
to, el gas es liberado del trióxido sulfúrico en una torre de -
absorción con ácido sulfúrico al 98,490, resultando 365,3 Nm³/h
de gas definitivo con un contenido en SO₂ de 0,09% vol. Del ab-
sorbedor de SO₃ son evacuadas 149,7 kg/h de ácido sulfúrico al
98,490, de los que 132,8 kg/h son conducidos a la fase de seca-
do y 16,9 kg/h al horno de combustión de azufre.-

280 Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de -
la presente invención se hace constar que en la misma podrán --
ser variables los materiales y dimensiones, y en general aque-
- llos otros detalles accesorios o secundarios que no alteren,
285 cambian ó modifiquen la esencialidad propuesta.-

Los términos en que queda re-dactada ésta memoria son
ciertos y fiel reflejo del objeto descrito, debiéndose interpre-
tar en un sentido más amplio y nunca en forma limitativa.-



REIVINDICACIONES

- 290 1ª.- Procedimiento para la fabricación de dióxido de azufre lí-
quido; por la combustión de azufre con aire, la refrigeración a
baja temperatura de los gases de combustión que contienen el --
dióxido de azufre, por la licuefacción del dióxido de azufre ba-
jo presión a una temperatura entre los 30 y 70°C. bajo cero, y
295 por la separación del dióxido de azufre líquido del gas restan-
te; caracterizado porque el dióxido de azufre, que todavía ha -
quedado en el gas restante, es transformado mediante oxidación
por contacto en trióxido de azufre, que el trióxido de azufre -
es absorbido, formándose ácido sulfúrico concentrado, y que el
300 ácido sulfúrico concentrado es sometido al desdoblamiento, por
lo menos en parte, dentro de la zona de combustión de azufre, -
formándose dióxido de azufre.-
- 2ª.- Procedimiento; según reivindicación 1, caracterizado por--
que una parte del ácido sulfúrico concentrado es sometida al --
305 desdoblamiento, y que el gas procedente de la zona de combustión
del azufre es secado con la otra parte del ácido sulfúrico con-
centrado.-
- 3ª.- Procedimiento; según reivindicación 2, caracterizado por-
que el ácido que se produce en el secado, es desgasificado por
310 el contacto con el gas restante, antes de producirse la oxida--
ción por contacto del mismo, para ser expulsada a continuación
una parte de éste ácido, la cual es necesaria para mantener --
constante la cantidad de agua dentro del sistema, siendo utili-
zada la parte restante de éste ácido para la absorción del trióxido
315 de azufre.-
- 4ª.- Procedimiento; conforme a las reivindicaciones 2 ó bien 3,
caracterizado porque el gas caliente que procede de la zona de

combustión del azufre, es mezclado con una parte del gas secado, de modo que se produce una temperatura de la mezcla, entre los 200 y 450°C.-

320 5ª.- Procedimiento; conforme a una de las reivindicaciones 1 - hasta 3, caracterizado porque el gas caliente que procede de - la zona de combustión del azufre, es enfriado por intercambio térmico con vapor de agua ó con el gas restante antes de la oxidación por contacto de éste último, a una temperatura entre 200 y 450°C.-

325 6ª.- Procedimiento; conforme a una de las reivindicaciones 1 - hasta 5, caracterizado porque la combustión del azufre, el enfriamiento del gas de combustión y el secado del mismo, al - igual que la licuefacción del SO_2 son realizados bajo una presión entre 3 y 12 atmósferas.-

330 7ª.- Procedimiento; conforme a una de las reivindicaciones 1 - hasta 6, caracterizado porque también la desgasificación del - ácido de secado y la contactación del gas restante, al igual - que la absorción del trióxido de azufre (SO_3) se realizan bajo una presión entre 3 y 12 atmósferas.-

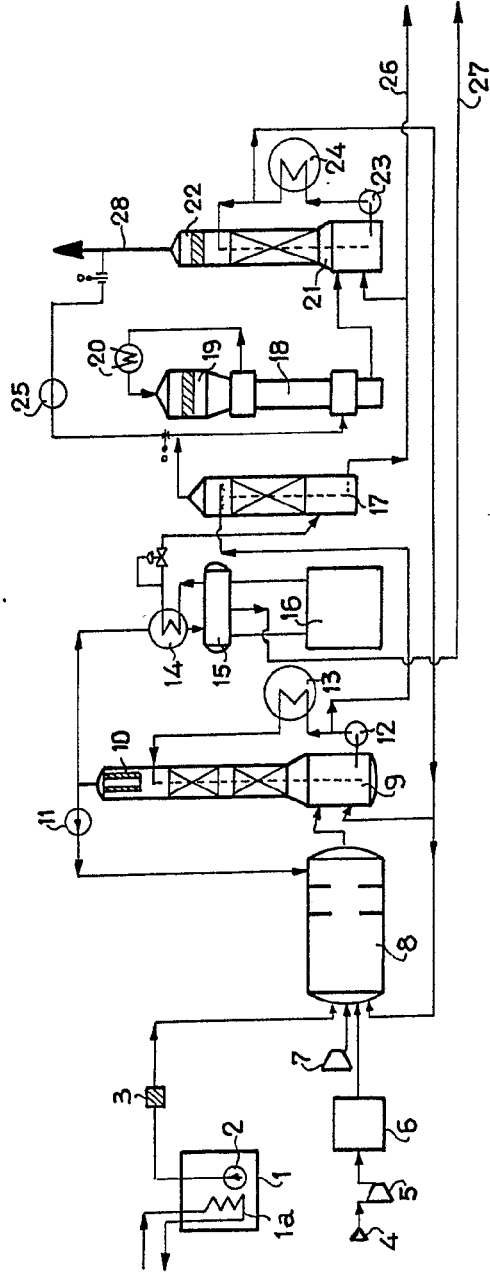
335 8ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE DIOXIDO DE AZUFRE - LIQUIDO".-

Consta la presente memoria descriptiva de catorce hojas numeradas y mecanografiadas por una sola cara, a las que se les acompaña un plano para su mejor comprensión.-

Madrid, 3 MAR. 1978

M. V. DE LA TORRE

Emilio García Arteaga

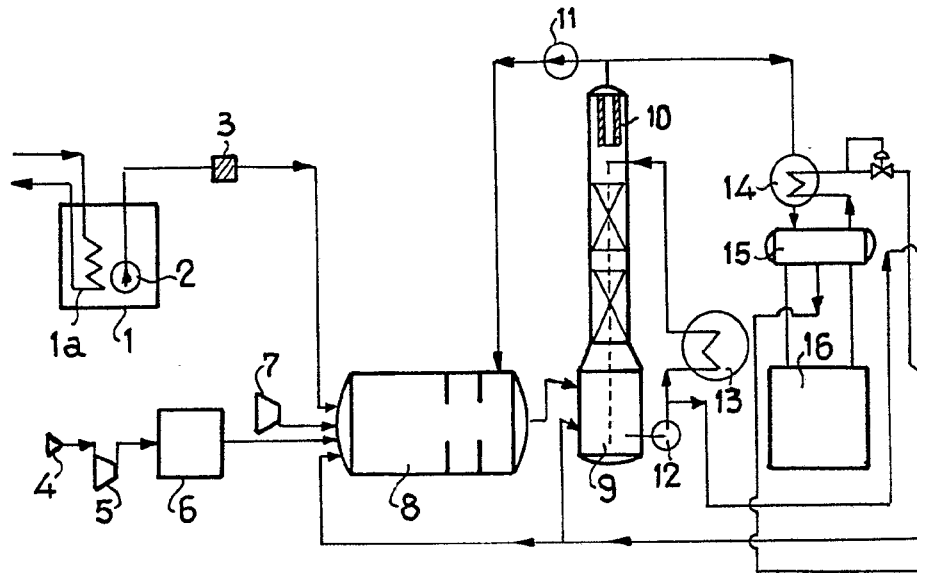


MADRID, 3 MAR 1978

W.V. DE LUYCKX
P.E.
Emilio García Ortega

ESCALA VARIABLE

DAVY POWERGAS, G. m. b. H.



ESCALA VARIABLE

