

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial

6 NOV. 1978



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES (11)  
(21)

|                       |          |
|-----------------------|----------|
| NUMERO                | 469.564  |
| FECHA DE PRESENTACION | 8-5-1978 |

(10) A1

**PATENTE DE INVENCION**

|                                  |                       |                   |
|----------------------------------|-----------------------|-------------------|
| (30) PRIORIDADES:<br>(31) NUMERO | (32) FECHA            | (33) PAIS         |
| 19426/77<br>35472/77             | 9-5-1977<br>24-8-1977 | Gran Bretaña<br>" |

|                          |                                  |  |
|--------------------------|----------------------------------|--|
| (47) FECHA DE PUBLICIDAD | (51) CLASIFICACION INTERNACIONAL | (62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
|                          | CO1B 17/76                       |  |

|  |
|--|
| (54) TITULO DE LA INVENCION                      |
| "UN PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR ACIDO SULFURICO" |

|                            |
|----------------------------|
| (71) SOLICITANTE (S)       |
| BOC LIMITED (Case 7745/75) |

|   |
|---|
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE                     |
| Hammersmith House, Londres W6 9DX, Inglaterra |

|   |
|---|
| (72) INVENTOR (ES)                          |
| Richard William WATSON y Philip Gary BLAKEY |

|                   |
|-------------------|
| (73) TITULAR (ES) |
|                   |

|  |
|--|
| (74) REPRESENTANTE                           |
| DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-68.974) |

jga

Este invento se refiere a un procedimiento catalítico para la fabricación de ácido sulfúrico.

La memoria de la patente de EE.UU. 3.907.979 proporciona un procedimiento para la producción de ácido sulfúrico que comprende las etapas siguientes; hacer reaccionar azufre con un gas que contiene oxígeno, que contiene al menos 40% en volumen de oxígeno molecular, por ejemplo oxígeno técnico o aire enriquecido con oxígeno, a una temperatura entre aproximadamente 900° y 3.000°C, preferiblemente entre 1000° y 1600°C, enfriar el gas de combustión a una temperatura entre aproximadamente 110° y 350°C; y recircular una parte del mismo preferiblemente 30 a 90%, a la zona de combustión del azufre, mientras se oxida la otra parte del gas de combustión, añadir después al menos la cantidad de oxígeno estequiométricamente requerida para la oxidación por contacto, en una etapa de contacto principal; enfriar el gas de contacto a 80-220°C; absorber, el trióxido de azufre así formado del gas de contacto; recalentar el gas a temperaturas de aproximadamente 400-450°C; y alimentar una parte del mismo en el ciclo, junto con la parte del gas de combustión de azufre conducido a la etapa de contacto, a la etapa de oxidación catalítica; y oxidar la otra parte del gas en una etapa de contacto posterior y, después de enfriamiento someter la parte puesta en contacto posterior resultante a una etapa de absorción suplementaria.

El presente invento pretende mejorar el procedimiento anterior.

De acuerdo con el presente invento se proporciona un procedimiento para fabricar ácido sulfúrico,

incluyendo dicho procedimiento las etapas de:

(i) hacer pasar desde un reactor, en el que se forma, una mezcla gaseosa, que comprende dióxido de azufre y oxígeno, a través al menos de tres etapas catalíticas de contacto, en cada una de las cuales reaccionan el dióxido de azufre y el oxígeno formando trióxido de azufre, enfriándose la mezcla gaseosa después de cada etapa;

(ii) absorber el trióxido de azufre de la mezcla gaseosa después que ha pasado por las etapas catalíticas formando así ácido sulfúrico;

(iii) reunir una porción principal del gas no absorbido de la etapa (ii) con la mezcla gaseosa que ha de pasarse por las etapas catalíticas, y

(iv) purgar del procedimiento una porción menor del gas no absorbido de la etapa (ii); en donde gas que contiene oxígeno que contiene al menos 40% en volumen de oxígeno se añade a la mezcla gaseosa, inmediatamente aguas arriba, o en las etapas catalíticas seleccionadas, de modo que se convierta en trióxido de azufre una porción elegida del dióxido de azufre en cada etapa seleccionada.

El gas que contiene oxígeno contiene preferiblemente al menos 90% en volumen de oxígeno. Esto ayuda a mantener bajo el volumen de gas que es deseable purgar del procedimiento. El gas que contiene oxígeno puede ser aire enriquecido con oxígeno. Sin embargo, preferiblemente contiene una pequeña proporción de nitrógeno u otro gas diluyente inerte. La presencia de una pequeña cantidad de dicho diluyente ayuda a evitar que el gas que contiene oxígeno alcance temperaturas excesivas en las etapas catalíticas. Por consiguiente, el gas que contiene oxígeno

contiene preferiblemente al menos 90% en volumen de oxígeno y un resto de gas diluyente. Más preferiblemente contiene de 96 a 98% en volumen de oxígeno y de 2 a 4% en volumen de gas diluyente.

5 El método de acuerdo con el presente invento hace posible el funcionamiento de un procedimiento en el que se recircula el gas no absorbido en solamente una única etapa de absorción.

10 El azufre se hace reaccionar preferiblemente con un gas que contiene oxígeno (preferiblemente que contiene al menos 90% en volumen de oxígeno) en un quemador formando la mezcla gaseosa que comprende dióxido de azufre y oxígeno. Dichos quemadores son conocidos. Preferiblemente, el gas procedente del quemador contiene al menos 90% en volumen de dióxido de azufre y más preferiblemente al menos 95% en volumen de dióxido de azufre. Típicamente, por ejemplo, la mezcla gaseosa puede contener 15 96% en volumen de dióxido de azufre; 2% en volumen de oxígeno y 2% en volumen de gas diluyente (por ejemplo nitrógeno). Con el fin de evitar que el azufre sea trasladado al convertidor se hace reaccionar deseablemente un exceso estequiométrico de oxígeno con el azufre en el quemador. La mezcla gaseosa puede contener típicamente 20 de 2 a 4% en volumen de oxígeno.

25 La velocidad a la que se purga el gas dependerá de la cantidad de gas "inerte" que circula por el convertidor. La purga es preferiblemente continua aunque si están presentes solamente cantidades muy pequeñas de nitrógeno u otro gas inerte en el gas circulante, es posible que la purga sea intermitente.

30

Si se desea, el gas que contiene oxígeno puede ser oxígeno sustancialmente puro. Si se desea, puede añadirse un gas inerte separadamente al comienzo y preferiblemente de modo intermitente más adelante.

5           Dicho gas inerte actúa como un fluido refrigerante, y permite un convertidor más pequeño que el que podría ser posible utilizar de otro modo. El gas inerte más preferido es el que tiene el calor específico mayor. Así, puede emplearse por ejemplo helio, en lugar de nitrógeno.

10           Típicamente, el gas que sale la zona de combustión del quemador tiene una temperatura de 1300 a 1450°C. Con el fin de reducir la temperatura de la mezcla gaseosa el quemador tendrá generalmente un refrigerador asociado, por ejemplo, una caldera calentada por gases residuales. La mezcla gaseosa puede enfriarse en él a una temperatura de aproximadamente 450°C.

15           Si el convertidor trabaja a presión atmosférica, hay preferiblemente cuatro etapas catalíticas. El gas que contiene oxígeno se añade preferiblemente a la mezcla gaseosa aguas arriba o en cada etapa catalítica.

20           Ha de apreciarse que el gas de "recirculación" reunido con la mezcla gaseosa antes de que entre en las etapas catalíticas contiene una proporción significativa de oxígeno. Por consiguiente no es esencial añadir a la mezcla gaseosa inmediatamente antes de la primera etapa una corriente adicional de gas que contiene oxígeno.

25           El gas que entra en la primera etapa catalítica, incluyendo el gas de "recirculación" y cualquier gas que contiene oxígeno añadido separadamente, contiene pre

30

5                   feriblemente de 105 a 120% en peso de la cantidad este-  
quiométrica requerida para convertir en trióxido de azufre  
un porcentaje elegido del dióxido de azufre. El porcenta-  
je elegido (en peso) puede ser de 30 a 50% en peso, (tí-  
picamente 40% en peso).

10                   Este porcentaje de conversión es menor que en  
las instalaciones convencionales (en las que es aproxima-  
damente 65% en peso). Las adiciones del gas que contiene  
oxígeno llegan a ser por tanto deseables en las etapas  
catalíticas siguientes.

15                   El gas que contiene oxígeno suministrado a la  
segunda y a cada etapa catalítica sucesiva viene prefe-  
riblemente de modo directo desde una fuente en la que se  
forma el gas (por ejemplo por separación de aire) en lu-  
gar del gas de "recirculación". El gas que pasa sobre el  
catalizador en la segunda etapa contiene preferiblemente  
de 110 a 130% en peso (por ejemplo 120% en peso) de la  
cantidad estequiométricamente requerida para convertir  
en trióxido de azufre una proporción elegida del dióxido  
20                   de azufre en la mezcla gaseosa antes de su paso por cual-  
quiera de las etapas catalíticas.

25                   La mezcla gaseosa que pasa sobre el cataliza-  
dor en la cuarta etapa contiene preferiblemente un gran  
exceso sobre la cantidad estequiométrica de oxígeno requere-  
da para convertir un trióxido de azufre sustancialmen-  
te el resto ( por ejemplo todo menos el último 4 a 6% en  
peso del dióxido de azufre).

30                   Este exceso será típicamente de 300 a 1250%  
(por ejemplo 900%) en peso de la cantidad estequiométrica  
requerida para convertir en trióxido de azufre la propor-

ción elegida de dióxido de azufre. Típicamente, la conversión del dióxido de azufre en las etapas anteriores significará que del 8 al 10% en peso del dióxido de azufre original se convertirá en la cuarta etapa, dejando hasta el 6% en peso del dióxido de azufre sin convertir.

Es un aspecto del procedimiento de acuerdo con el presente invento que con independencia de cuantas etapas catalíticas haya, en la última etapa se emplea preferiblemente un exceso de oxígeno sobre la cantidad estequiométrica requerida para convertir en trióxido de azufre sustancialmente el resto del dióxido de azufre. Este exceso será típicamente de 300 a 1250% en peso (por ejemplo 900% en peso) de la cantidad estequiométrica.

Se cree que dicho exceso hace posible el funcionamiento del procedimiento sin una etapa de conversión catalítica adicional aguas abajo del equipo de absorción y sin concentraciones inaceptables de dióxido de azufre en el gas que sale del procedimiento.

Es posible no añadir gas que contiene oxígeno (aparte del gas de "recirculación") a la mezcla gaseosa antes de la primera etapa. En lugar de eso puede aumentar se proporcionalmente la cantidad de dicho gas que contiene oxígeno añadida a la etapa final. Es también posible omitir la adición del gas que contiene oxígeno antes o en la tercera etapa (si hay más de tres etapas).

Suponiendo que haya cuatro etapas catalíticas que trabajan a una presión de 1 bar, la temperatura de la mezcla gaseosa que entra a la primera etapa catalítica es típicamente del orden de 400 a 500°C (por ejemplo 450°C). A medida que pase sobre esta etapa aumenta la tempe-

ratura de la mezcla gaseosa debido a la naturaleza exotérmica de la reacción química entre el dióxido de azufre y el oxígeno. Típicamente, la mezcla gaseosa abandona la primera etapa a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 600 a 650°C. Al menos la mayor parte del calor de reacción se elimina luego por enfriamiento y la mezcla gaseosa entra típicamente en la segunda etapa a una temperatura en el intervalo de 400 a 450°C. En la segunda etapa la temperatura de la mezcla gaseosa se eleva típicamente a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 475 a 600°C. La mezcla gaseosa que abandona la segunda etapa puede enfriarse a una temperatura en el intervalo de 350 a 450°C. Típicamente, su temperatura aumenta de nuevo en la tercera etapa desde aproximadamente 425 a 550°C. La mezcla gaseosa que abandona la tercera etapa puede enfriarse a una temperatura en el intervalo de 350 a 450°C y en la cuarta etapa puede aumentar hasta una temperatura en el intervalo de aproximadamente 425 a 500°C.

Alternativa o adicionalmente empleando el "gas de recirculación" como fluido refrigerante para eliminar el calor de reacción de la mezcla gaseosa que contiene dióxido de azufre entre las etapas catalíticas, es posible emplear otro fluido refrigerante (por ejemplo agua) entre al menos un par de dichas etapas (por ejemplo entre la primera y la segunda).

Haciendo trabajar el convertidor de acuerdo con la realización del procedimiento que implica la adición de gas que contiene oxígeno aguas arriba de cada una de las cuatro etapas catalíticas que trabajan a presión atmosférica, se cree es posible producir trióxido de azu-

fre en la misma cantidad que puede alcanzarse trabajando en la instalación mostrada en la patente de EE.UU.

3.907.979, pero con un convertidor físicamente más pequeño (incluso aunque puede haber una o más etapas catalíticas suplementarias en un convertidor empleado en la realización del presente invento). Alternativamente o además puede ser posible aumentar el régimen de producción de trióxido de azufre.

El enfriamiento de la mezcla gaseosa que sale de la etapa catalítica final se efectúa preferiblemente en un economizador. La mezcla gaseosa se enfría típicamente a 200°C o menos.

El trióxido de azufre de la mezcla gaseosa se absorbe preferiblemente en ácido sulfúrico concentrado. Es el gas no absorbido (que consiste en oxígeno, gas diluyente y una proporción muy pequeña de dióxido de azufre sin convertir) que se denomina en la presente memoria el gas "de recirculación".

El gas de recirculación se emplea preferiblemente para enfriar la mezcla gaseosa entre las etapas catalíticas. Una proporción principal del mismo se une preferiblemente a la mezcla gaseosa enfriada procedente del quemador. Una proporción menor se expulsa por purga a la atmósfera. Se cree que es posible, empleando la realización del procedimiento de acuerdo con el presente invento que implica la adición de gas que contiene oxígeno aguas arriba de cada una de las cuatro etapas catalíticas que trabajan a presión atmosférica, mantener bajo el volumen de dióxido de azufre en el gas de purga a 0,2% en volumen y mantener bajo el régimen de purga de 0,4 a 3% de la mez

cla gaseosa que abandona el reactor.

Se cree que es más ventajoso llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con el presente invento a una presión elevada, típicamente, pero no necesariamente en el intervalo de 10 a 30 bares (manteniéndose dicha presión elevada tanto en las etapas de conversión catalíticas como en la etapa de absorción). Se cree que en un procedimiento a presión elevada la adición de gas que contiene al menos 40% en volumen de oxígeno al gas que pasa por las etapas de conversión catalítica, siendo la adición a través de etapas seleccionadas, ofrece ventajas particulares que no pueden conseguirse en su totalidad o en el mismo grado si el procedimiento se realiza a presión ambiente.

Por consiguiente, se cree que el modo más ventajoso de realizar el procedimiento de acuerdo con el invento implica las etapas adicionales de mantener la presión en las etapas catalíticas y de absorción por encima de 1 bar, de desgasificar el ácido sulfúrico y de combinar con el gas no absorbido antes citado, el gas desprendido del ácido sulfúrico durante la desgasificación.

Dependiendo de la proporción de oxígeno en el gas que contiene oxígeno añadido al gas aguas arriba de, o en, las etapas catalíticas seleccionadas, el gas de purga se hace pasar preferiblemente a través de una etapa de conversión catalítica suplementaria, típicamente de tamaño mucho menor, que las etapas de conversión catalíticas principales, y desde allí a un dispositivo de absorción suplementario en el que se produce ácido sulfúrico. El dispositivo de absorción suplementario trabaja prefe-

preferiblemente a una presión más baja, por ejemplo 1 bar.

5 Empleando el convertidor catalítico suplementario puede reducirse el contenido de dióxido de azufre del gas de purga. Reduciendo la presión del gas antes que pase al convertidor catalítico suplementario se evita que sea absorbido el dióxido de azufre no convertido, en cualquier grado significativo, por el ácido sulfúrico. Típicamente, dicha conversión suplementaria y catalítica y las etapas de absorción pueden realizarse si el gas que contiene oxígeno antes citado contiene menos de aproximadamente 98% en volumen de oxígeno.

10 Preferiblemente hay sólo tres etapas catalíticas principales (es decir excluyendo cualquier etapa de conversión catalítica suplementaria). Esto es lo contrario a lo que se prefiere para realizar el procedimiento de acuerdo con el invento a presión atmosférica. En el procedimiento de acuerdo con el presente invento, el gas que contiene oxígeno se añade preferiblemente a la mezcla gaseosa antes mencionada que comprende dióxido de azufre y oxígeno entre los catalizadores de la primera y segunda etapa y entre los catalizadores de la segunda y tercera etapa.

15 A modo de ejemplo, puede disponerse que, del dióxido de azufre en la mezcla gaseosa, se convierta hasta el 65% en peso (típicamente 40 a 55%) en trióxido de azufre en la primera etapa catalítica; hasta un 30% más (típicamente 20 a 30%) en peso se convierta en trióxido de azufre en la segunda etapa catalítica, y en la tercera etapa catalítica tenga lugar una conversión adicional en trióxido de azufre de modo, que del dióxido de azufre

20

25

30

5 en la mezcla gaseosa que entra en la primera etapa cata-  
lítica, hasta el 96% (típicamente alrededor del 90%) en  
peso se convierta en trióxido de azufre antes de la absor-  
ción. La proporción de oxígeno en el gas que contiene oxí-  
10 geno y las velocidades relativas de su adición (en compa-  
ración con el caudal de la mezcla gaseosa a través de las  
etapas de conversión catalíticas) puede elegirse de modo  
que permita alcanzar el grado deseado de conversión en la  
segunda y tercera etapas. Además, la cantidad de oxígeno  
15 en el gas que entra en la primera etapa catalítica puede  
elegirse de modo que proporcione la conversión deseada  
en dicha etapa.

El gas no absorbido, o al menos una porción  
principal de él, se emplea preferiblemente como un fluido  
15 refrigerante para reducir la temperatura de la mezcla ga-  
seosa que pasa entre cada par sucesivo de etapas del con-  
vertidor catalítico (principal) de modo que elimine de di-  
cho gas al menos una parte del calor de la reacción, en  
la que el dióxido de azufre se oxida a trióxido de azu-  
20 fre.

La absorción del gas que contiene trióxido de  
azufre formado en las etapas de conversión catalítica tie-  
ne lugar preferiblemente en ácido sulfúrico concentrado.  
Por este medio puede formarse ácido sulfúrico concentrado  
25 de mayor concentración.

Con el fin de formar la mezcla gaseosa antes  
citada que contiene dióxido de azufre y oxígeno, quemando  
azufre, el gas en el que se quema el azufre puede ser oxí-  
geno sustancialmente puro o aire enriquecido en oxígeno.  
30 El oxígeno o el aire enriquecido en oxígeno se comprime

deseablemente antes de hacerlo pasar al quemador de azufre. El gas que abandona el quemador se enfría preferiblemente en un intercambiador de calor y una porción principal se devuelve luego preferiblemente al oxígeno o gas enriquecido con oxígeno entrante aguas arriba del compresor.

Se cree que el procedimiento de acuerdo con el presente invento cuando se realiza a presión superior a la atmosférica es capaz de dar al menos una de las ventajas siguientes en comparación con los procedimientos para producir ácido sulfúrico a elevada presión convencionales. Primero, para un régimen de producción de ácido sulfúrico dado, el tamaño del quemador(es) de azufre y su equipo asociado como la(s) calderas de recuperación de calor puede ser más pequeño. En segundo lugar, suministrando oxígeno sustancialmente puro al quemador puede emplearse un compresor más pequeño para obtener una presión elegida. Además, solamente se produce una pequeña cantidad de óxidos de nitrógeno, y, debido a esto, se cree que es posible asegurar que el gas de purga es invisible. También se cree que el procedimiento de acuerdo con el presente invento hace posible el empleo de convertidores catalíticos de volumen más pequeño que el de los empleados en una instalación a elevada presión convencional que tenga una producción de ácido sulfúrico comparable. Además, se cree que necesita emplearse menos catalizador y puede convertirse una proporción mayor del dióxido de azufre en trióxido de azufre. Por otra parte, es posible realizar el procedimiento de acuerdo con el invento, purgándose solamente cantidades de gas relativamente pequeñas y por

-consiguiente con solamente un requerimiento de maquinaria de recuperación de energía relativamente pequeño (si fuera el caso).

5 El invento incluye dentro de su alcance una instalación para realizar el procedimiento de acuerdo con el invento.

El invento se describirá ahora por medio de un ejemplo con referencia a los dibujos que se acompañan en los cuales

10 la Figura 1 es una representación esquemática de una instalación para fabricar ácido sulfúrico por el procedimiento de acuerdo con el invento y

15 la Figura 2 es una representación esquemática de una instalación alternativa para fabricar ácido sulfúrico por el procedimiento de acuerdo con el invento.

20 Con referencia a la Figura 1 de los dibujos, una entrada 4, para aire comunica con el interior de una torre de secado 6. La torre de secado 6 tiene un tubo de entrada 7, para ácido sulfúrico concentrado, que termina dentro del interior de la torre 6 cerca de su parte superior. La torre de secado 6 tiene también una salida 3 en su fondo para ácido sulfúrico concentrado, y por su parte superior, comunica con una tubería 10 para aire seco. En la tubería 10 hay un compresor 8. Aguas arriba del

25 compresor 8 existe una unión entre la tubería 10 y un tubo 5 para oxígeno. Aguas abajo del compresor 8 la tubería termina en un quemador para azufre 12. El quemador 12 tiene una entrada 2 para azufre fundido y una salida 14 para productos de combustión del azufre. La salida 14 comunica

30 con una caldera 16 de recuperación de calor que tiene una

entrada 17a para fluido refrigerante (agua) y una salida 17b para vapor. La caldera 16 tiene una tubería de salida 20. En comunicación con la tubería de salida 20 está una tubería 18, que tiene una válvula reguladora del caudal 19 dispuesta en ella. La tubería de salida termina en la tubería 10 aguas arriba del compresor 8. El ajuste de la válvula 19 determina que proporción del gas que abandona la caldera de recuperación de calor se devuelve al compresor 8 y desde aquí al quemador de azufre.

La tubería 20 termina en un convertidor catalítico 24 que tiene tres etapas catalíticas, 26a, 26b y 26c. En cada etapa catalítica existen platos de catalizador sobre los que, en funcionamiento, pasa el gas que entra al convertidor 24 desde la tubería 20. El catalizador puede estar impregnado típicamente en un material soporte. Aguas abajo del catalizador en la primera etapa 26a está un conducto 29 que sirve como paso para hacer pasar el gas desde la primera etapa 26a a un intercambiador de calor 28 con el que comunica el conducto 29. Un conducto 30 proporciona comunicación entre el intercambiador de calor 28 y una región de la segunda etapa 26b del convertidor aguas arriba del catalizador, con lo que se permite al gas volver desde el intercambiador de calor 28 al convertidor 24. Una tubería 32 que conduce desde una fuente de oxígeno (no mostrada) comunica con la segunda etapa 26b del convertidor 24 aguas arriba del catalizador de la segunda etapa.

El conducto 35 comunica por uno de sus extremos con la segunda etapa 26b del convertidor 24 y por su otro extremo con un segundo intercambiador de calor 34.

Otro conducto 36 conduce desde el otro extremo del intercambiador de calor 34 a la tercera etapa 26c del convertidor 24 aguas arriba del catalizador de dicha etapa. Una tubería 38 en comunicación con una fuente de oxígeno (no mostrada) termina aguas arriba del catalizador en la tercera etapa 26c del convertidor 24.

Aguas abajo del catalizador en la tercera etapa 26c está una tubería de salida 40 en comunicación con un economizador 42, que tiene un conducto de salida 43, que conduce hasta el interior de una columna de absorción 44 cerca de su fondo. La columna de absorción 44 tiene una tubería de entrada 45 para el ácido sulfúrico concentrado que termina en el interior de la columna 44 cerca de su parte superior. Un conducto de salida 46 conduce desde el fondo de la columna 44 hasta un depósito regulador 50. Un regulador de presión 48 está situado en el conducto 46. El depósito 50 tiene una salida 52 para ácido sulfúrico y, en comunicación con el espacio moderador del depósito 50, un conducto 51 en el que está dispuesto una soplante 54. El conducto 51 termina en un conducto 56 que por un extremo comunica con la parte superior de la columna 44 y por el otro extremo con la entrada a un compresor 58. La salida del compresor 58 está colocada en comunicación con el intercambiador de calor 34 por un conducto 60. El intercambiador de calor 34 tiene un paso de salida 61 en comunicación con el conducto 60 por pasos de intercambio de calor en el intercambiador de calor 34.

El paso 61 está en comunicación con los pasos de intercambio de calor con el intercambiador de calor 28 y desde allí con un conducto 64 que termina en la tu-

bería 20.

Un conducto 66 conduce desde el conducto 64 hasta un convertidor catalítico suplementario 70. En el conducto 66 existe una válvula controladora de caudal 68. Aguas abajo de la válvula 68 hay una unión del conducto 66 con un conducto 62 que conduce desde el peso 61. En el conducto 62 hay una válvula de control de caudal 67.

El convertidor catalítico 70 tiene platos 71 de material impregnado con catalizador sobre los que puede pasar el gas del conducto 66. El convertidor 70 tiene una salida en comunicación con un conducto 72 que conduce a una columna de absorción suplementaria 76. En el conducto 72 existe una válvula reductora de presión 73. La columna de absorción 76 tiene cerca de su parte superior una entrada 80 para ácido sulfúrico concentrado. También tiene en su parte superior una salida 82 para el gas no absorbido, y en su fondo una salida 78 para el ácido sulfúrico concentrado.

En funcionamiento, el aire entra al secador 6 por la entrada 4. En el secador 6 la humedad del aire es absorbida por el ácido sulfúrico introducido por el tubo 7. El oxígeno se introduce en el aire desde el tubo 5. La mezcla resultante se comprime a una presión en el intervalo de 20 a 30 atmósferas en el compresor. El gas que se comprime contiene también dióxido de azufre devuelto desde el quemador 12. El gas comprimido entra al quemador 12, en el que se emplea para mantener la combustión del azufre fundido introducido en el quemador 12 por la entrada 2. La combustión produce una mezcla gaseosa que incluye dióxido de azufre y oxígeno sin reaccio-

nar. Esta abandona el quemador 12 a una temperatura típicamente entre 1100 y 1400°C. La mezcla gaseosa se enfría luego en la caldera 16 de recuperación de calor a una temperatura del orden de 400°C. Una proporción de la mezcla gaseosa enfriada se devuelve al compresor 8 por la tubería 18. La proporción devuelta depende del ajuste de la válvula controladora del caudal 19. La válvula 19 se ajusta de forma que mantenga la temperatura de la mezcla gaseosa que sale del quemador 12 a una temperatura elegida entre 1100 y 1400°C.

El resto de la mezcla gaseosa que contiene dióxido de azufre y oxígeno pasa al convertidor 24 con gas no absorbido devuelto de la columna de absorción 44. En la primera etapa 26a del convertidor, típicamente del 50 al 55% en peso del dióxido de azufre se oxida a trióxido de azufre. Puesto que esta reacción de oxidación es exotérmica la temperatura del gas que abandona la primera etapa por medio de la tubería 29 es mayor que la de la mezcla gaseosa que entra, siendo la temperatura de salida típicamente 600°C. La mezcla gaseosa entra luego al intercambiador de calor 28 en el que se enfría a aproximadamente 400°C. Después de enfriarse en el intercambiador de calor el gas pasa a la segunda etapa 26b del convertidor 24 por medio del conducto 30. Se hace pasar oxígeno a la segunda etapa 26b del convertidor 24 por la tubería 32 y pasa sobre el catalizador de la segunda etapa mezclado con la mezcla gaseosa del conducto 30. Se añade suficiente oxígeno por la tubería 32 para que hasta más del 30% en peso del dióxido de azufre (basándose el porcentaje en la cantidad de dióxido de azufre en el gas que en-

tra en la primera etapa 26a del convertidor) sea oxidado a trióxido de azufre. La mezcla gaseosa resultante sale de la segunda etapa 26b por el conducto 35 a una temperatura del orden de 500°C. El gas entra luego en el intercambiador de calor 34 y se enfría a una temperatura de aproximadamente 400°C a medida que fluye a su través.

Después de enfriarse en el intercambiador de calor 34 el gas pasa a la tercera etapa 26c del convertidor 24 por el conducto 36. Se hace pasar oxígeno a la tercera etapa 26c del convertidor 24 por la tubería 38 y pasa sobre el catalizador mezclado con la mezcla gaseosa del conducto 36. La proporción de oxígeno añadida por la tubería 38 es tal que haya un exceso grande de oxígeno sobre la cantidad estequiométrica requerida para oxidar el dióxido de azufre restante, aunque, en la práctica, no se oxida todo el dióxido de azufre restante. El gas que sale del convertidor 24 proporciona el oxígeno para la conversión subsiguiente del dióxido de azufre en la primera etapa 26 (devolviéndose una proporción principal del gas a la primera etapa del convertidor 24 después de la absorción). Así la cantidad de oxígeno añadida por la tubería 38 se elige de modo que proporcione el oxígeno necesario para este fin además del requerido para dar la conversión deseada en la tercera etapa. Típicamente, hasta el 90% en peso del dióxido de azufre que entra en la primera etapa 26a del convertidor 24 se ha convertido en trióxido de azufre cuando la mezcla gaseosa sale del convertidor 24. Esta mezcla gaseosa se hace pasar por la tubería 40.

El gas pasa luego al economizador 42 en el que

se reduce su temperatura desde aproximadamente 450°C hasta aproximadamente 200°C. El gas entra luego en la columna de absorción 44 en el que asciende en contra de una corriente o pulverización descendente de ácido sulfúrico concentrado introducido en la columna 44 desde el almacenamiento por la tubería 45. Hasta el 99,9% en peso del trióxido de azufre del gas es absorbido en el ácido sulfúrico que fluye hacia abajo junto con una proporción del dióxido de azufre sin convertir. El ácido sulfúrico más concentrado resultante sale de la columna de absorción 44 por el conducto 46 y pasa a través del regulador de presión 48 que es eficaz para reducir la presión a la que el ácido está sometido hasta la presión atmosférica. El ácido pasa luego al depósito regulador 50. La reducción en la presión libera el dióxido de azufre disuelto que se aspira por el conducto 51 en virtud de la operación de la soplante 54. El ácido sulfúrico concentrado desgasificado sale del depósito 50 por la salida 52 para dilución, empleándose algo del ácido diluido en el procedimiento. El dióxido de azufre desorbido se comprime en la soplante 54 a la presión de trabajo y a continuación en el conducto 56 se une al gas que deja de ser absorbido por el ácido sulfúrico que fluye descendentemente por la columna de absorción 45. La presión de la mezcla gaseosa resultante se aumenta por el compresor 58 hasta una presión igual a la alcanzada por el funcionamiento del compresor 8. El gas pasa luego por el conducto 60 al intercambiador de calor 34 en el que proporciona el enfriamiento necesario para que el gas pase desde la segunda etapa 26b hasta la tercera etapa 26c del convertidor 24. Después

de calentarse en el intercambiador de calor 34, el gas del compresor 58 pasa por el paso 61 y una proporción principal de él entra y fluye por el intercambiador de calor 28, proporcionando el enfriamiento necesario para el gas que pasa desde la primera etapa 26a a la segunda 26b del convertidor catalítico 24. El gas calentado sale luego del intercambiador de calor 28 pasando por el conducto 64. Una proporción principal del gas (consistente principalmente en nitrógeno, argon y oxígeno) se une a continuación a la mezcla gaseosa que fluye por la tubería 20.

Proporciones menores de las mezclas gaseosas que fluyen por los conductos 61 y 64 se hacen pasar al convertidor catalítico suplementario 70 por el paso 68. Las proporciones exactas de gas que pasan al convertidor 70 dependerán del ajuste de las válvulas de control de caudal 67 y 68. Además, la temperatura del gas que entra al convertidor 70 puede elegirse eligiendo los caudales relativos de gas entrante por las tuberías 61 y 64 respectivamente. En el convertidor 70, la oxidación a trióxido de azufre del dióxido de azufre residual tiene lugar sobre el catalizador 71. El gas que contiene trióxido de azufre resultante sale del convertidor 70 pasando por el conducto 72. A continuación se expande por la válvula 73 a una presión justo por encima de la atmosférica, y después pasa a la columna de absorción suplementaria 76 en la que encuentra ácido sulfúrico concentrado que fluye descendentemente, introducido en la columna 76 por el tubo 80. El trióxido de azufre es absorbido por el ácido sulfúrico concentrado que pasa desde la columna 76 por

la salida 78. A continuación puede diluirse con agua. El gas no absorbido se expulsa por purga a la atmósfera por la salida 82.

5 Típicamente, dependiendo de la pureza del oxígeno empleado en el procedimiento, hasta el 99,9% en peso del dióxido de azufre que entra en el convertidor catalítico 24 se oxida a trióxido de azufre y a continuación es absorbido formando ácido sulfúrico.

10 En algunos casos puede no ser necesario emplear etapas de conversión catalítica suplementarias y absorción suplementaria. En general, dependiendo de la presión de trabajo, se prefiere emplear dichas etapas suplementarias si el gas inmediatamente aguas arriba de la unión de la tubería 18 y el tubo 5 contiene menos del 95% en  
15 volumen de oxígeno y/o la fuente de oxígeno para las tuberías 32 y 38 contiene menos de 95% en volumen de oxígeno.

20 Si es necesario, puede emplearse un fluido refrigerante (por ejemplo agua) adicional al gas devuelto en el conducto 61 para enfriar el gas que pasa desde la primera etapa 26a a la segunda etapa 26b del convertidor 24.

25 Refiriéndose ahora a la Figura 2 de los dibujos, un quemador de azufre 106 tiene tuberías 102 y 104 de entrada para oxígeno y azufre respectivamente, una tubería 108 de salida para gas que contiene dióxido de azufre. La tubería 108 de salida comunica con una caldera 110 de recuperación de calor. La salida de la caldera 110 de recuperación de calor comunica con una tubería 112  
30 de suministro de mezcla gaseosa. Una tubería 114 de recir

culación de mezcla gaseosa comunica con la tubería 112 y tiene dispuesto en ella un economizador 116. La salida de la tubería 114 sirve como entrada al quemador 106 para el gas que contiene dióxido de azufre recirculado.

5           La tubería 112 de suministro de mezcla gaseosa termina en un convertidor catalítico 18 que tiene cuatro etapas catalíticas 120, 122, 124 y 126, en las que están respectivamente las capas 128, 130, 132 y 134 del catalizador. El catalizador y su soporte puede ser como se ha  
10           empleado convencionalmente en la oxidación por contacto del dióxido de azufre.

          La tubería de suministro de mezcla gaseosa 112 comunica justo aguas arriba del convertidor 118 con una tubería de suministro de oxígeno 136.

15           La primera etapa catalítica 120 tiene aguas abajo de su capa de catalizador 128 una salida de gas 138 que comunica con un intercambiador de calor 140. La segunda etapa catalítica 122 tiene aguas arriba de su capa de catalizador 130 una entrada de gas 142 que comunica  
20           con el intercambiador de calor 140, de tal forma que la mezcla gaseosa que sale de la primera etapa 120 pueda pasar a la segunda etapa 122. La segunda etapa 122 tiene también una tubería de suministro de oxígeno 144 que termina aguas arriba de la capa de catalizador 130.

25           La segunda etapa 122 tiene aguas bajo de su capa de catalizador 130 una salida 146, que comunica con un intercambiador de calor 148. La tercera etapa catalítica 124 tiene aguas arriba de su capa de catalizador 132 una entrada de gas 150 que comunica con el intercambiador de calor 148 de tal forma que la mezcla gaseosa  
30

que sale de la segunda etapa 122 puede pasar a la tercera etapa 124. La tercera etapa 124 tiene también una tubería de suministro de oxígeno 152 que termina aguas arriba de la capa del catalizador 134.

5 La tercera etapa 124 tiene aguas abajo de su capa de catalizador 132 una salida 154 que comunica con un intercambiador de calor 156. La cuarta etapa catalítica 126 tiene agua arriba de su capa de catalizador 134 una entrada de gas 158 que comunica con el intercambiador de calor 156, de tal forma que la mezcla gaseosa que sale de la tercera etapa 124 pueda pasar a la cuarta etapa 126  
10 aguas arriba de la capa de catalizador 134. La cuarta etapa 126 tiene también una tubería de suministro de oxígeno 160 que termina aguas arriba de la capa de catalizador 134.  
15

La cuarta etapa 126 tiene una tubería de salida 162 que comunica con una columna de absorción 164 por medio de un economizador 166. La columna de absorción tiene una entrada 168 para ácido sulfúrico concentrado que  
20 termina en una o más boquillas 170 de pulverización.

También tiene una tubería de salida 172 para ácido sulfúrico en su base y una tubería de salida 174 para gas no absorbido en su parte superior. La tubería de salida 174 comunica con una tubería 176, por medio de intercambiadores de calor en serie 156, 148 y 140, siendo  
25 la disposición tal que el gas no absorbido proporciona enfriamiento en los intercambiadores de calor.

La tubería 176 termina en la tubería 112 de suministro de mezcla gaseosa, aguas abajo de la caldera 110 de recuperación de calor y aguas arriba de la unión  
30

de la tubería 112 con la tubería 176 de suministro de oxígeno está una tubería 178 de salida que tiene una válvula dosificadora 180 dispuesta en ella.

5 Las tuberías 102, 136, 144, 152 y 160 de suministro de oxígeno pueden todas ser suministradas desde la misma fuente de gas que contiene oxígeno (por ejemplo, oxígeno del 98% puro).

10 Durante el funcionamiento de la instalación, oxígeno puro en un 98% y azufre fundido, estando este último a una temperatura de aproximadamente 150°C, se introducen en el quemador 106 por las tuberías 102 y 104 de entrada respectivamente. En el quemador 106 el azufre y el oxígeno reaccionan para formar dióxido de azufre. El gas que contiene dióxido de azufre resultante sale del quemador a una temperatura en el intervalo de 1000 a 1450°C. 15 Se enfría a 400°C en la caldera 110 de recuperación de calor. Una porción, típicamente 50-80% en volumen de la mezcla gaseosa se recircula al quemador 6 por medio de la tubería 14 y el economizador 16, en el que se enfría a 200°C. 20

El resto de la mezcla gaseosa continua a lo largo de la tubería 112 y se ha mezclado con oxígeno al 98% puro de la tubería 136. La mezcla gaseosa resultante pasa al convertidor 118 y sobre la capa de catalizador 128 en la primera etapa 120. Una proporción del dióxido de azufre reacciona exotérmicamente con una proporción del oxígeno en la mezcla gaseosa formando trióxido de azufre a medida que la mezcla gaseosa fluye sobre la capa de catalizador 130. La mezcla gaseosa resultante sale de la primera etapa 128 a una temperatura de aproximadamente 600°C, 25 30

controlándose el aumento de temperatura por la proporción de oxígeno que se devuelve al gas entrante desde la columna de absorción 164 y la cantidad de oxígeno añadida por la tubería 136.

5

La mezcla gaseosa se enfría en el intercambiador de calor 140 a una temperatura de aproximadamente 420°C y se introduce luego en la segunda etapa 22 aguas arriba del catalizador 130 por medio de la entrada 142.

10

Llega a mezclarse con oxígeno adicional introducido en la segunda etapa 122 aguas arriba del catalizador 130 desde la tubería 144 de suministro de oxígeno. Una proporción adicional del dióxido de azufre se oxida a trióxido de azufre sobre el catalizador 130. La mezcla gaseosa resultante sale de la segunda etapa 122 por medio de la salida 146 a una temperatura de aproximadamente 550°C y entra al intercambiador de calor 148 en el que se enfría a una temperatura de aproximadamente 420°C.

15

20

La mezcla gaseosa entra luego en la tercera etapa 124 aguas arriba de la capa de catalizador 132 y llega a mezclarse con oxígeno del 98% de pureza de la tubería de suministro 152 antes de que pase sobre la capa de catalizador 132. A medida que pasa sobre el catalizador 132 una porción adicional del dióxido de azufre se convierte en trióxido de azufre. El gas resultante sale de la tercera etapa 124 por la salida 154 a una temperatura de 550°C. Se enfría a continuación en el intercambiador de calor 56 a una temperatura de aproximadamente 420°C.

25

30

La mezcla gaseosa enfriada entra a la cuarta y última etapa catalítica 126 por la entrada 158 y llega

a mezclarse con el oxígeno introducido en la cuarta etapa 126 por la tubería de suministro 160. La mezcla gaseosa se hace pasar luego sobre el catalizador 134, oxidándose más dióxido de azufre a trióxido de azufre sobre el catalizador 134. La mezcla gaseosa sale de la cuarta etapa a una temperatura de aproximadamente 500°C por la tubería de salida 162. Se enfría en el economizador 166 hasta cerca de la temperatura ambiente y a continuación entra en la columna de absorción 164.

En la columna de absorción 164 el trióxido de azufre disuelto en ácido sulfúrico (concentrado) se pulveriza en la columna 164 por boquillas de pulverización 170. El ácido sulfúrico más concentrado resultante deja la columna 64 por la tubería 172 de salida.

El gas no absorbido, que contiene argón, nitrógeno, oxígeno y pequeñas cantidades de dióxido de azufre, deja la columna 164 por la tubería 174 de salida y a continuación pasa, en serie, por los intercambiadores de calor 156, 148 y 140, proporcionando con ello enfriamiento a la mezcla gaseosa que pasa por cada intercambiador de calor de una etapa a la próxima. El gas de la tubería 174 de salida entra a continuación en la tubería 173. La válvula 180 se ajusta de modo que una proporción menor de este gas se purgue por la tubería 178, mientras la proporción principal se devuelve a la mezcla gaseosa enfriada en la tubería 112. La proporción de gas purgado está directamente seleccionada en el nivel de impurezas en el oxígeno de alimentación.

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

15

20

25



30

1ª.- Un procedimiento para fabricar ácido sulfúrico, que incluye las etapas de: (i) hacer pasar desde un reactor, en el que se forma, una mezcla gaseosa que comprende dióxido de azufre y oxígeno por al menos tres etapas catalíticas, en cada una de las cuales el dióxido de azufre y el oxígeno reaccionan formando trióxido de azufre, enfriándose la mezcla gaseosa después de cada etapa, (ii) absorber el trióxido de azufre de la mezcla gaseosa después que ha pasado por las etapas catalíticas de manera que se forme ácido sulfúrico; (iii) reunir una porción principal del gas no absorbido de la etapa (ii) con la mezcla gaseosa que ha de ser pasada por las etapas catalíticas, y (iv) purgar del procedimiento una porción secundaria del gas no absorbido de la etapa (ii), caracterizado porque un gas que contiene oxígeno en una proporción de al menos 40% en volumen de oxígeno se añade a la mezcla gaseosa, inmediatamente aguas arriba de, o en, etapas catalíticas seleccionadas, de forma que se convierta en trióxido de azufre una porción elegida del dióxido de azufre en cada etapa seleccionada.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que el gas que contiene oxígeno con

tiene al menos 90% en volumen de oxígeno y un resto de gas diluyente inerte.

5 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicación 1ª, en el que el gas diluyente inerte se añade a la mezcla gaseosa antes citada de forma separada del gas que contiene oxígeno.

10 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla gaseosa producida en el reactor incluye 90% en volumen de dióxido de azufre.

15 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las etapas catalíticas se hacen trabajar a una presión superior a la atmosférica y la absorción de trióxido de azufre se realiza a presión por encima de la atmosférica.

20 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5ª, en el que las etapas catalíticas se hacen trabajar a una presión en el intervalo de 10 a 30 bares, y la absorción se lleva a cabo a una presión en el intervalo de 10 a 30 bares.

25 7ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5ª o 6ª, en el que se desgasifica dicho ácido sulfúrico y el gas que se desprende del ácido sulfúrico durante la desgasificación se combina con el gas no absorbido antes citado.

30 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5ª a 7ª, en el que el gas de purga se hace pasar a través de una etapa de conversión catalítica suplementaria y la mezcla gaseosa resultante que contiene trióxido de azufre se hace pasar luego

a un dispositivo absorbedor suplementario en el que se produce ácido sulfúrico, siendo hecho trabajar el dispositivo absorbedor suplementario a una presión inferior a la del dispositivo absorbedor principal.

5

9<sup>a</sup>.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5<sup>a</sup> a 8<sup>a</sup>, en el que hay sólo tres etapas catalíticas principales, y en el que la mezcla gaseosa que contiene oxígeno se añade al gas antes citado que comprende dióxido de azufre y oxígeno, aguas abajo del catalizador en la primera etapa y aguas arriba del catalizador en la segunda etapa, y también aguas abajo del catalizador en la segunda etapa y aguas arriba del catalizador en la tercera etapa; de 40 a 55% en peso del dióxido de azufre de la mezcla gaseosa que entra en la primera etapa se convierte en trióxido de azufre; un 20 a 30% más en peso se convierte en trióxido de azufre en la segunda etapa y en la tercera etapa catalítica tiene lugar la conversión de dióxido de azufre a trióxido de azufre hasta el grado en que, del dióxido de azufre de la mezcla gaseosa que entra en la primera etapa catalítica, hasta el 95% en peso se convierte en trióxido de azufre.

10

15

20

25

30

10<sup>a</sup>.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 4<sup>a</sup>, en el que existen cuatro etapas catalíticas principales, y en el que el gas que entra en la primera etapa catalítica, incluyendo el gas recirculado y cualquier gas que contiene oxígeno añadido de forma separada, contiene de 105 a 120% en peso de la cantidad estequiométrica de oxígeno requerida para convertir en trióxido de azufre de 30 a 50% en peso

5 del dióxido de azufre en la mezcla gaseosa entrante, el gas que pasa sobre los catalizadores de la segunda y tercera etapas contiene en ambos casos de 110 a 130% en peso de la cantidad estequiométrica de oxígeno requerida para  
10 convertir en trióxido de azufre del 20 al 30% en peso del dióxido de azufre de la mezcla gaseosa que entra en la primera etapa, y la mezcla gaseosa que pase sobre el catalizador en la cuarta etapa contiene de 300 a 1250% en peso de la cantidad estequiométrica de oxígeno requerida para  
15 convertir suficiente dióxido de azufre de la mezcla gaseosa que entra en la cuarta etapa catalítica, que el gas que sale de la cuarta etapa contenga menos del 4% en peso del dióxido de azufre que entra en la primera etapa, añadiéndose gas que contiene oxígeno a la mezcla gaseosa aguas arriba de cada etapa.

20 11ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gas no absorbido se emplea para efectuar el enfriamiento aguas abajo de cada etapa catalítica principal excepto en la etapa final.

12ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR ACIDO SULFURICO".

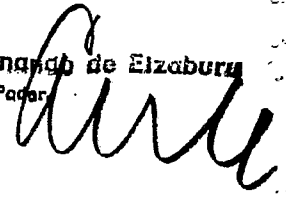
25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 22. JUN. 1978

P.A.

Fernando de Eizaburu  
Por Poder



5

10

15

20

25

30  
27.5.78  
JMM/.

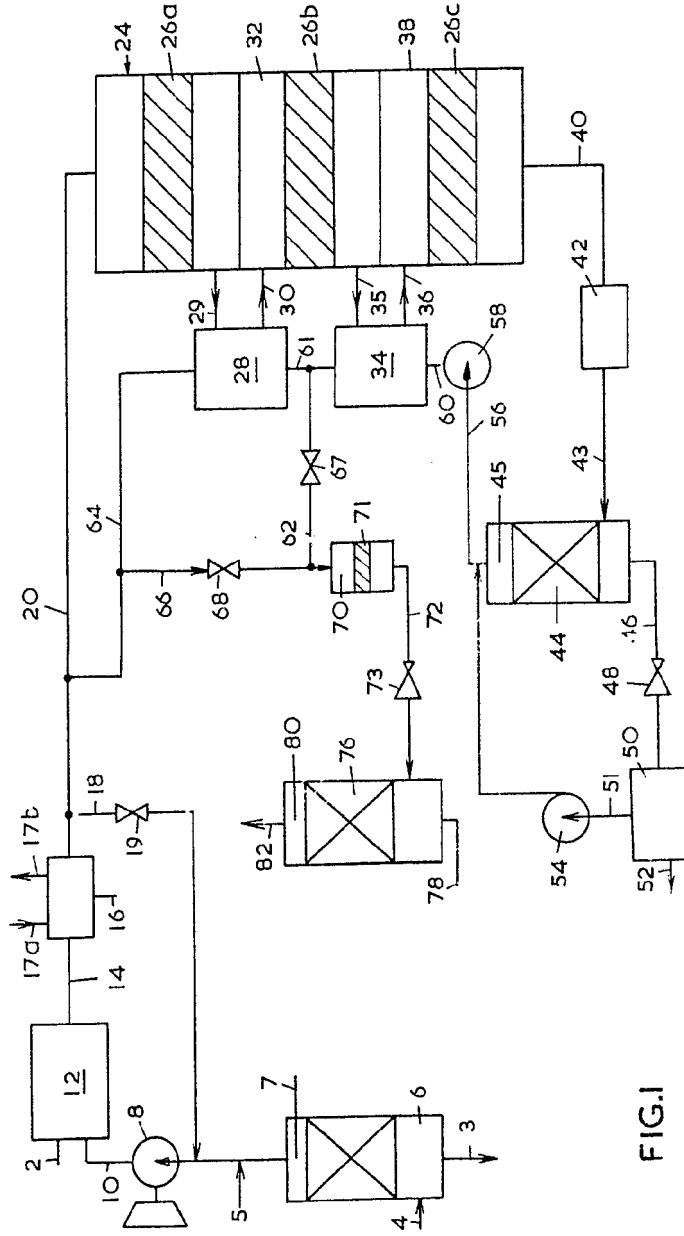


FIG. I

*Handwritten signature*  
Fernando de S. Almeida  
Per. 100000

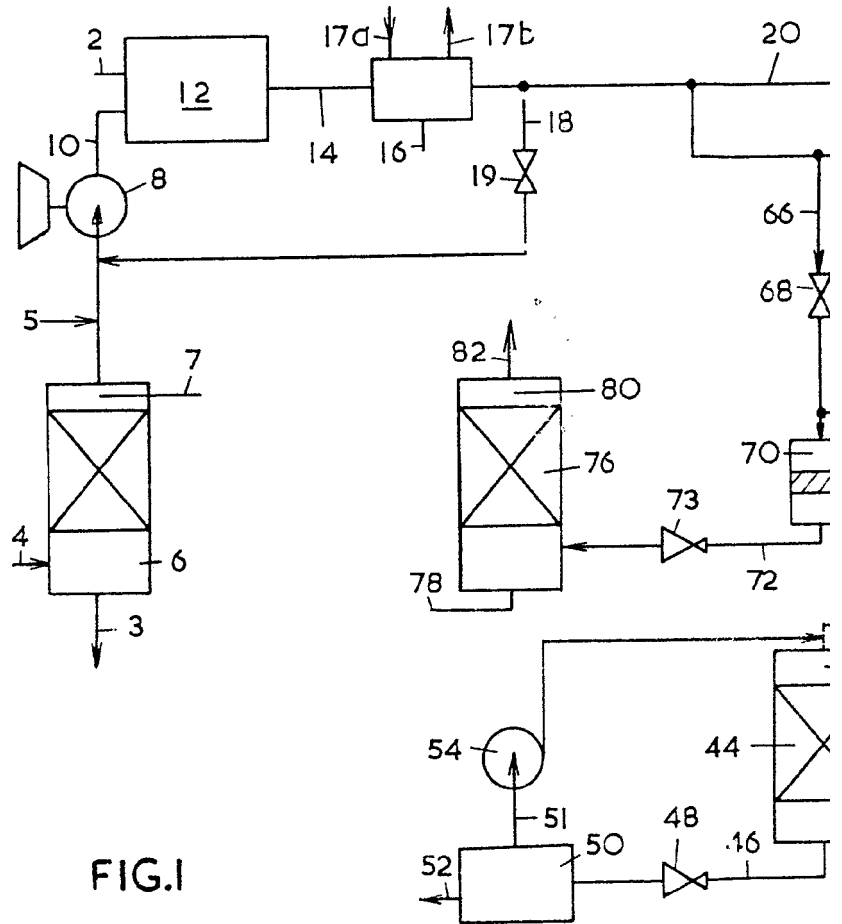
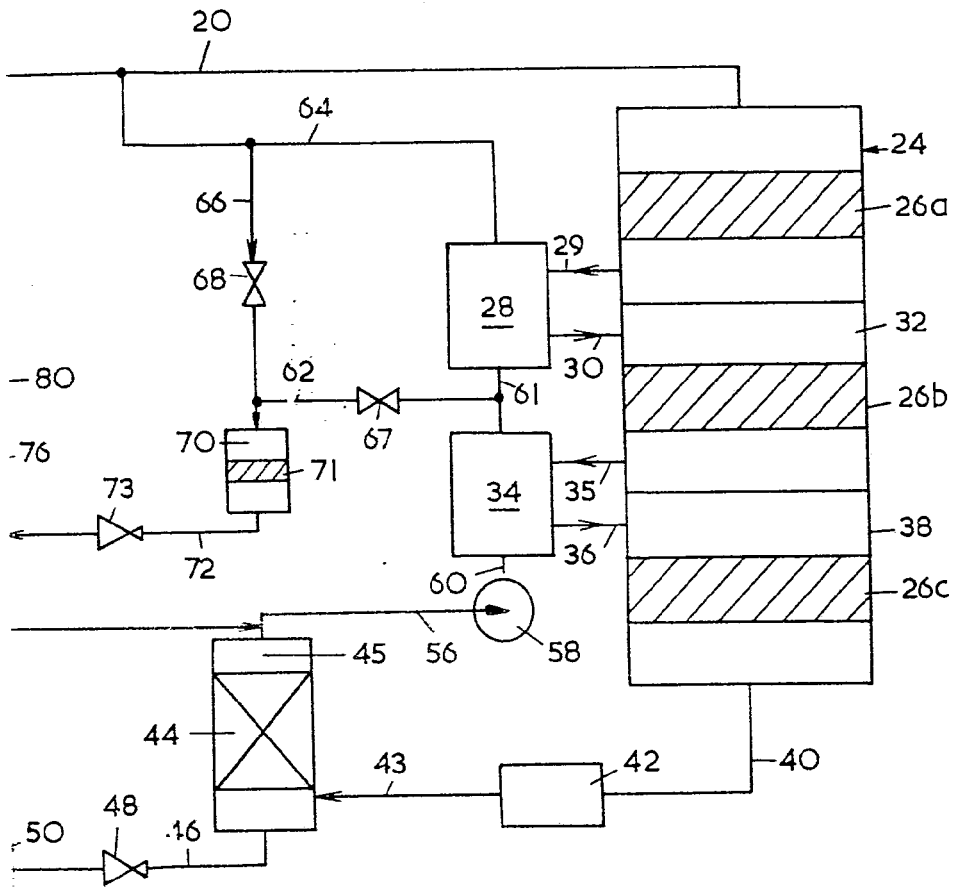



FIG. 1

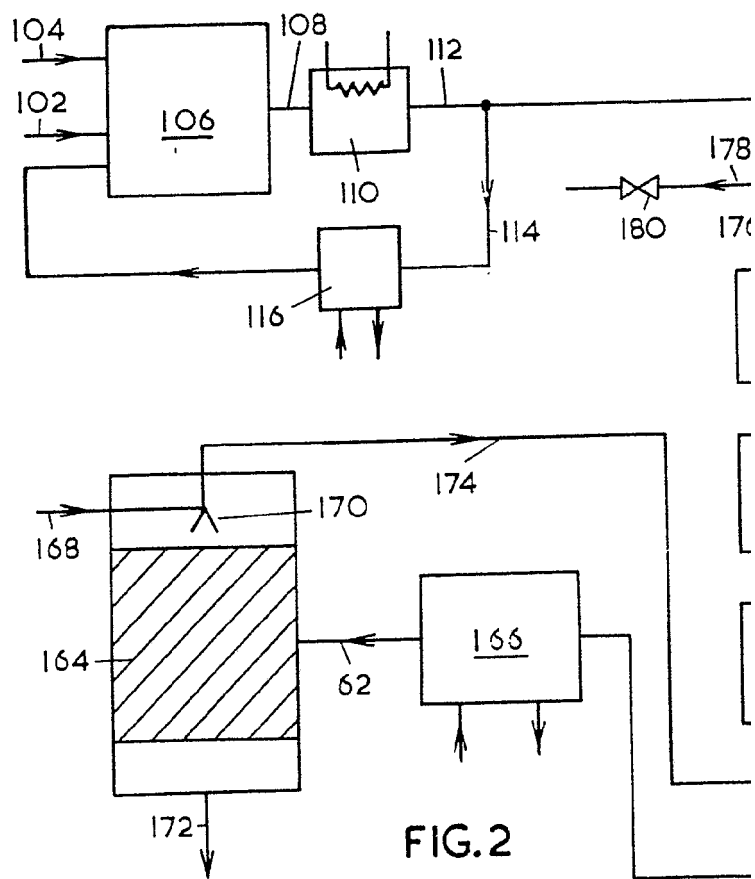
589 741

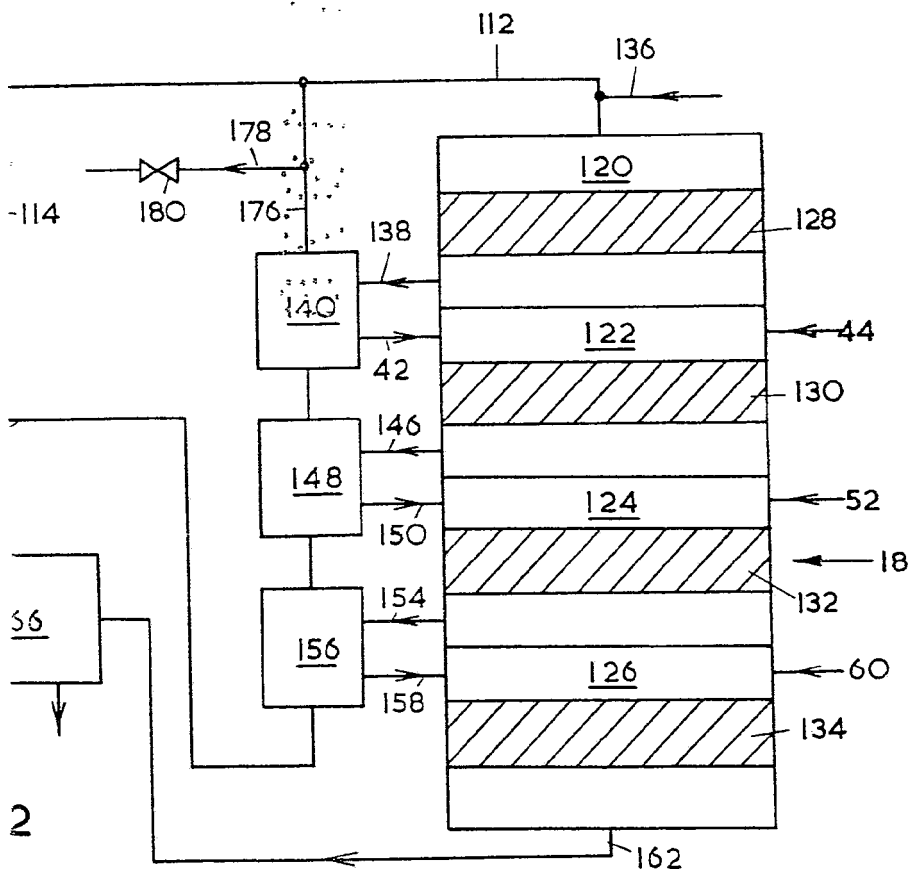


Fernando de S. Laburg  
Per Rodas









Fernando de El...  
P...  
*[Handwritten signature]*