



ESPAÑA

Conforme al Reglamento de acuerdo con los datos consignados en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES

NUMERO	475.979
FECHA DE PRESENTACION	13.12.1978

A 1

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES 31 NUMERO 861.182 953.010	32 FECHA 16.12.1977 20.10.1978	33 PAIS Estados Unidos Estados Unidos
---	--------------------------------------	---

43 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C01B	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION  
UN PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE SO<sub>3</sub> O DE SO<sub>3</sub> Y ACIDO SULFURICO.

71 SOLICITANTE (S)  
E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
WILMINGTON, Delaware 19898, ESTADOS UNIDOS.

72 INVENTOR (ES)  
HARRY CUTO BURRUS, DONALD NELSON MILLER ambos de nacionalidad estadounidense.

73 TITULAR (ES)  
El mismo solicitante.

74 REPRESENTANTE  
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

**POOR  
QUALITY**

1

RESUMEN DE LA INVENCION

5

El azufre se quema en oxígeno a altas temperaturas y altas presiones sin emplear catalizadores. El producto gaseoso, es decir,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$ , se condensa para separar parte del  $\text{SO}_2$  y del  $\text{O}_2$  y después se destila para separar el resto y producir  $\text{SO}_3$  y/o ácido sulfúrico fumante y ácido sulfúrico. El  $\text{SO}_2$  y el  $\text{O}_2$  del separador y de la columna de destilación se reciclan al quemador.

10

COMPENDIO DE LA INVENCIONCampo y antecedentes de la invención

15

El trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ) se produce convencionalmente en el procedimiento de contacto por oxidación catalítica del dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ). Se han propuesto muchos catalizadores para esta reacción y el pentóxido de vanadio es el catalizador empleado en la mayoría de las operaciones comerciales. El  $\text{SO}_2$  utilizado en el procedimiento se obtiene habitualmente por oxidación de azufre o de ácido sulfúrico agotado en aire.

20

El procedimiento conocido da lugar a problemas ambientales debido a la liberación de  $\text{SO}_2$  sin convertir a la atmósfera y plantea problemas asociados de recuperación de energía, deterioro del catalizador, limitaciones del balance de agua y corrosión.

25

COMPENDIO DE LA INVENCION

Se ha descubierto un nuevo procedimiento para la pro-

1 ducción de  $\text{SO}_3$  y/o ácido sulfúrico a partir de una fuente  
de azufre, es decir, azufre elemental, ácido sulfúrico ago-  
tado, sulfato amónico,  $\text{H}_2\text{S}$  o  $\text{SO}_2$ . El procedimiento implica  
la oxidación no catalítica de la fuente de azufre con oxí-  
5 geno y un reciclo que contiene  $\text{SO}_2$ , a temperaturas y presio-  
nes elevadas, en un reactor adecuado, por ejemplo un quema-  
dor. El producto de la reacción,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  y oxígeno, se con-  
densa después para separar el  $\text{SO}_3$  líquido y el  $\text{O}_2$  que no  
ha reaccionado y el  $\text{SO}_2$  se reciclan al quemador. El  $\text{SO}_3$   
10 líquido se destila después para separar el  $\text{SO}_2$  residual y  
dar el producto  $\text{SO}_3$ . Este producto puede mezclarse con agua  
para producir ácido sulfúrico virgen o con ácido sulfúrico  
para producir ácido sulfúrico fumante. Si la fuente de azu-  
fre contiene hidrógeno, en el procedimiento se obtiene  $\text{SO}_3$   
15 y ácido sulfúrico simultáneamente.

El procedimiento de la invención presenta varias venta-  
jas sobre el procedimiento de la técnica anterior, a saber:

- (A) no es catalítico,
- (B) no está limitado por las necesidades del balance de agua,
- 20 (C) puede producir  $\text{SO}_3$  líquido, ácido sulfúrico o ácido sulfú-  
rico fumante de gran calidad,
- (D) puede reducir considerablemente la contaminación del  
ambiente,
- (E) es menos corrosivo,
- 25 (F) puede coproducir  $\text{SO}_2$  y

1 (G) su precio de coste es menor ya que pueden diseñarse y  
hacerse funcionar unidades individuales mayores que las  
actuales.

Descripción de las figuras

5 La Figura es un diagrama de flujo de una realización  
del procedimiento de la invención.

Descripción de la invención

10 El procedimiento de la invención utilizará preferiblemen-  
te azufre libre como material de alimentación. Habitualmente  
este azufre contiene algunas impurezas, generalmente del  
orden del 0,5 % en peso de sustancias orgánicas. Sin embar-  
go, el procedimiento también es útil con otras formas de  
azufre, como el ácido sulfúrico agotado, sulfato amónico,  
15  $H_2S$ ,  $SO_2$  o mezclas de estos materiales; el término "fuentes  
de azufre" en el sentido utilizado en esta descripción y en  
las reivindicaciones incluye todas estas realizaciones. El  
ácido sulfúrico agotado es un ácido sulfúrico que ha sido  
utilizado en un proceso industrial y frecuentemente contiene  
materias orgánicas.

20 Cuando se utiliza azufre elemental o  $SO_2$  como material  
de alimentación, el producto obtenido será  $SO_3$  prácticamente  
en su totalidad. Cuando la fuente de azufre empleada contie-  
ne hidrógeno en alguna forma, como en el ácido sulfúrico  
agotado, el sulfato amónico o el  $H_2S$ , en el procedimiento  
25 se obtiene también ácido sulfúrico.

1            En algunos casos puede ser conveniente utilizar una  
mezcla como fuente de azufre, por ejemplo una mezcla de  
SO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S o de azufre elemental y ácido sulfúrico agotado.  
Cuando se introduce en un quemador una mezcla de azufre ele-  
5            mental y ácido agotado, preferiblemente la cantidad de áci-  
do agotado (como equivalente en azufre) no pasará del 15 %  
del peso del azufre total introducido en el reactor. Si es-  
ta mezcla se alimenta a un reactor que emplea calentamiento  
indirecto o directo e indirecto a la vez, la cantidad de  
10           ácido agotado puede pasar del 15 %.

          El H<sub>2</sub>S o el SO<sub>2</sub> a utilizar en el procedimiento tendrá  
normalmente que ser tratado para separar las impurezas que  
crearían problemas de separación en el procedimiento, por  
ejemplo, deben separarse las sales metálicas.

15           El procedimiento de la invención utiliza oxígeno como  
el otro material de alimentación. Este oxígeno puede ser  
de la calidad actualmente comercial, es decir, puede conte-  
ner pequeñas cantidades de productos inertes como el nitró-  
geno. La cantidad total de oxígeno suministrada (como mate-  
20           rial de alimentación y reciclo) debe ser superior a la re-  
querida para oxidar todo el azufre a SO<sub>3</sub>.

          El otro material de alimentación del reactor 1 es una  
corriente reciclada 2 que contiene SO<sub>2</sub>. Esta corriente pue-  
de estar formada por las cabezas 7 del separador 3, las ca-  
25           bezas 10 de la columna de destilación 4 y el SO<sub>2</sub> recuperado

1 del gas de purga. Está compuesta por oxígeno,  $\text{SO}_2$  y pequeñas cantidades de nitrógeno, óxido de nitrógeno,  $\text{SO}_3$  y óxidos de carbono.

5 La corriente reciclada 2 sirve principalmente para mantener el control de la temperatura en el reactor 1. Así, la cantidad de dióxido de azufre en el reciclo dependerá de las condiciones deseadas en el reactor y de la composición del producto.

10 El azufre alimentado al reactor se encontrará a una temperatura superior a su punto de fusión. Cualquier ácido agotado empleado se encontrará generalmente a la temperatura ambiente.

15 La corriente de alimentación gaseosa al reactor, el oxígeno y la corriente reciclada, y opcionalmente  $\text{H}_2\text{S}$  o  $\text{SO}_2$ , se encontrará a presiones elevadas de hasta 5000 psig ( $351 \text{ kg/cm}^2$  manométricos), es decir, entre 500 y 5000 psig ( $35$  y  $351 \text{ kg/cm}^2$  manométricos). A presiones inferiores a 500 psig ( $35 \text{ kg/cm}^2$ ) no se produce la reacción deseada y si se emplean presiones superiores a 5000 psig ( $351 \text{ kg/cm}^2$ ) se favorece la formación de óxidos de nitrógeno.

20 El reactor 1 es un quemador de diseño adecuado para resistir las elevadas temperaturas y presiones implicadas, por ejemplo una cápsula de acero forrada de cerámica, como las utilizadas para la gasificación de la hulla o la oxidación parcial de los materiales de alimentación hidrocarbonados.

25

1 Aunque la realización preferida es un quemador, en algunos casos puede ser conveniente emplear calefacción indirecta del reactor.

5 Dentro del reactor, el azufre, la corriente reciclada y el oxígeno reaccionan a temperaturas de 500 a 2000°C y presiones de 500 a 5000 psig (35 a 351 kg/cm<sup>2</sup>). En una realización preferida donde la fuente de azufre es azufre elemental, la temperatura será alrededor de 1000 a 1200°C, preferiblemente 1100°C y la presión estará comprendida entre 1000 y 2000 psig (70 y 140 kg/cm<sup>2</sup> manométricos) y preferiblemente entre 1300 y 1400 psig (91 y 98 kg/cm<sup>2</sup> manométricos). En estas condiciones, alrededor del 25 al 35 % y preferiblemente alrededor del 30 % del azufre total se convierte en SO<sub>3</sub> en el reactor. Cuando la fuente de azufre es una mezcla de azufre elemental y ácido sulfúrico agotado, las temperaturas preferidas son de 1000 a 1200°C y las presiones de 2000 a 5000 psig (140 a 351 kg/cm<sup>2</sup> manométricos).

15 El efluente 5 del reactor o quemador es una corriente gaseosa que contiene oxígeno, nitrógeno, óxidos de nitrógeno, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> y agua. Esta corriente se introduce en un refrigerante 6 donde su temperatura se reduce a unos 20 75°C, por ejemplo entre 50 y 100°C. Este intervalo de temperatura es conveniente para conseguir la mejor separación del SO<sub>3</sub> en las etapas posteriores. También este intervalo 25 permite una gran recuperación de la energía ya que, si se

1 desea, la corriente puede ser primero alimentada a una o  
varias calderas de calor perdido para recuperar parte del  
calor de la corriente en forma de vapor de agua. Sin embar-  
go, en algunos casos puede ser conveniente emplear enfria-  
5 miento refrigerado y utilizar temperaturas inferiores a  
50°C.

En las realizaciones preferidas, el producto del reactor  
se introduce en calderas de calor perdido para recuperar va-  
por de agua sobrecalentado a alta presión. En otras reali-  
10 zaciones, este producto puede ser alimentado a una turbina  
para recuperar parte de la energía y después a las calderas  
de calor perdido.

La corriente gaseosa enfriada se introduce después en un  
separador 3 donde la mayor parte del oxígeno que no ha reac-  
15 cionado, nitrógeno, óxido de nitrógeno,  $\text{CO}_2$  y parte del  $\text{SO}_2$   
es retirado por la parte superior 7 y reciclado al quemador.  
Una parte de estas cabezas pueden ser purgadas 8 para separar  
los gases inertes que de otra forma se acumularían en el pro-  
ceso, v.g. nitrógeno, óxidos de nitrógeno y cualquier impureza  
20 hidrocarbonada presente en la fuente de azufre. La corriente  
de purga puede tratarse por diversos métodos convencionales  
(no ilustrados) por ejemplo columna de rectificación, refri-  
gerante y lavador de agua con peróxido de hidrógeno o cáustica,  
25 para recuperar la mayor parte del  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  presente. Si se de-  
sea, las colas de la columna de rectificación pueden ser re-

1 cicladas al reactor.

Las colas 9 del separador se introducen en la columna de destilación 4. Estas colas están constituidas principalmente por  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ , con pequeñas cantidades de oxígeno, ácido sulfúrico y  $\text{CO}_2$ . Dentro de la columna de destilación, la corriente se calienta para separar el  $\text{SO}_3$  de los otros componentes. La columna opera a presiones inferiores a las críticas para los componentes que están siendo separados, como es convencional en este campo.

10 De la parte superior de la columna se retira una corriente de cabezas 10. Esta corriente está constituida prácticamente en su totalidad por  $\text{SO}_2$ , con algo de oxígeno y  $\text{CO}_2$ . Si se desea, parte de las cabezas pueden introducirse en un refrigerante donde se condensan y se alimentan como reflujo a la columna de destilación 4.

15 Si se desea, el  $\text{SO}_2$  puede recuperarse como producto de la parte superior de la columna de destilación. Esta corriente es retirada y purificada por medios convencionales (no ilustrados) para separar las impurezas y las sustancias inertes disueltas. Por ejemplo, cualquier  $\text{SO}_3$  presente puede ser separado poniendo en contacto la corriente con azufre elemental en una columna de relleno; después la corriente sería condensada y el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{O}_2$  que pudieran encontrarse presentes serían evaporados.

25 Las colas 12 de la columna de destilación están consti-

1 tuídas esencialmente en su totalidad por  $\text{SO}_3$  con algo de  
ácido sulfúrico, es decir, el ácido sulfúrico procedente  
del separador. Las colas pueden diluirse con agua y enfriar-  
se para producir ácido sulfúrico fumante y/o ácido sulfúri-  
5 co. Parte de las colas puede ser recalentada en un rehervidor  
14 y reciclada a la columna de destilación para proporcionar  
el calor necesario para la destilación.

Una corriente lateral 13 de la columna de destilación  
está constituida por  $\text{SO}_3$  casi puro y puede ser enfriada y  
10 almacenada sin ningún otro tratamiento.

La corriente de cabezas 10 procedente de la columna de  
destilación y la corriente de cabezas 7 procedente del se-  
parador se combinan en una corriente reciclada 2 y se intro-  
ducen en el reactor. Esta corriente reciclada no solo sirve  
15 como fuente de azufre sino que también contribuye a mante-  
ner la temperatura deseada en el reactor. Si se utiliza  
ácido agotado o similar como parte del material de alimen-  
tación, puede ser necesario tratar las corrientes de cabe-  
za por medios convencionales para evitar la acumulación  
20 de  $\text{CO}_2$  en el proceso.

El siguiente ejemplo se incluye para ilustrar una posi-  
ble realización del procedimiento de la invención cuando se  
emplea azufre libre como fuente de azufre. Todas las partes  
se dan en peso salvo indicación en contrario.

25

---

1

EJEMPLO

5

En un reactor 1 forrado de cerámica, que opera a 1100°C y 1340 psig (93,8 kg/cm<sup>2</sup> manométricos) se introducen 5442 partes por hora de azufre libre. Este azufre contiene además 27 partes por hora de materias orgánicas. El azufre se encuentra a una temperatura de 140°C.

10

También se introducen en el reactor 8886 partes por hora de oxígeno a 1340 psig (93,8 kg/cm<sup>2</sup> manométricos) que contiene además 39 partes por hora de nitrógeno. También se introduce en el reactor una corriente reciclada 2 de 56.524 partes por hora.

15

El producto de reacción 5 que sale del reactor se encuentra a 1100°C y 1340 psig (93,8 kg/cm<sup>2</sup> manométricos) y contiene 17.280 partes por hora de oxígeno, 1033 partes por hora de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, 31.841 partes por hora de SO<sub>2</sub>, 17.058 partes por hora de SO<sub>3</sub>, 35 partes por hora de H<sub>2</sub>O y 3672 partes por hora de CO<sub>2</sub>, junto con otros componentes minoritarios formados en el proceso. Este producto de reacción se enfría a 120°C en una caldera de calor perdido y de nuevo en un refrigerante 6 a 75°C.

20

25

Después la corriente se introduce en un separador 3. Las cabezas 7 del separador se encuentran a 75°C y están constituidas por 16.538 partes por hora de oxígeno, 1015 partes por hora de nitrógeno, 9745 partes por hora de SO<sub>2</sub>, 3455 partes por hora de SO<sub>3</sub> y 2696 partes por hora de CO<sub>2</sub>.

1 De estas cabezas se retira una purga 8 para separar las sustancias inertes, por ejemplo una purga de 759 partes por hora. El resto forma parte de la corriente reciclada 2.

5 Las colas 9 del separador se encuentran también a 75°C y están constituidas por 742 partes por hora de oxígeno, 17 partes por hora de nitrógeno, 22.096 partes por hora de SO<sub>2</sub>, 13.446 partes por hora de SO<sub>3</sub>, 192 partes por hora de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 977 partes por hora de CO<sub>2</sub>. Esta corriente se introduce en la columna de destilación 4 donde el SO<sub>2</sub> y las materias inertes se separan del SO<sub>3</sub>.

10 Las colas 12 de la columna de destilación están constituidas por 11.400 partes por hora de SO<sub>3</sub> y 192 partes por hora de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Esta corriente puede diluirse con agua para producir ácido sulfúrico o ácido sulfúrico fumante.

15 Una corriente lateral 13 de la columna contiene 2040 partes por hora de SO<sub>3</sub>.

20 Las cabezas de la columna están constituidas por 23.834 partes por hora, de las cuales 22.096 partes por hora son de SO<sub>2</sub>. Esta corriente se combina con las cabezas del separador para formar la corriente reciclada 2.

Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

#### REIVINDICACIONES

25 1. Un procedimiento de obtención de SO<sub>3</sub> o de SO<sub>3</sub> y áci-

1 do sulfúrico, caracterizado por:

(a) hacer reaccionar con oxígeno, en un reactor adecuado, una fuente de azufre y un reciclo que contiene  $\text{SO}_2$ , a una temperatura de  $500^\circ$  a  $2000^\circ\text{C}$  y a una presión de 500 a 5000 psig (35 a  $351 \text{ kg/cm}^2$  manométricos), para producir un gas que contiene  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$ ;

(b) enfriar el gas para condensar y separar el  $\text{SO}_3$  del  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$  gaseosos y reciclar el  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$  gaseosos al reactor;

10 (c) alimentar el  $\text{SO}_3$  a una columna de destilación donde se separa del  $\text{SO}_3$  el  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$  restante, siendo sacados por la parte superior el  $\text{SO}_2$  y el  $\text{O}_2$  en forma gaseosa y reciclado por lo menos una parte de los mismos al reactor y siendo retirado el  $\text{SO}_3$  o el  $\text{SO}$  y el ácido sulfúrico como  
15 productos líquidos.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde se obtiene  $\text{SO}_3$  y el azufre es oxidado a una temperatura de unos  $1000$  a  $1200^\circ\text{C}$  y una presión de unas  $1000$  a  $2000$  psig ( $70$  a  $140 \text{ kg/cm}^2$  manométricos).

20 3. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde se obtiene  $\text{SO}_3$  y la presión es alrededor de  $1300$  a  $1400$  psig ( $91$  a  $98 \text{ kg/cm}^2$  manométricos).

4. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde se obtiene  $\text{SO}_3$  y el azufre y el ácido sulfúrico agotados se oxidan a una temperatura de unos  $1000$  a  $2000^\circ\text{C}$ .  
25

POOR  
QUALITY

- 1                   5. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde se obtiene  $\text{SO}_3$  y parte del  $\text{SO}_2$  retirado por la parte superior de la columna de destilación se seca de la corriente reciclada y se recupera.
- 5                   6. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el ácido sulfúrico se produce conjuntamente con el  $\text{SO}_3$ , caracterizado porque parte de la fuente de azufre es ácido sulfúrico agotado, sulfato amónico,  $\text{H}_2\text{S}$  o mezcla de los mismos, produciendo también agua la reacción de la etapa a) y combinándose el agua y parte del  $\text{SO}_3$  de la etapa a) para formar ácido sulfúrico durante el enfriamiento y condensación de la etapa b), y posteriormente reparar el  $\text{SO}_3$  y el ácido sulfúrico del  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$  y retirarlos como productos líquidos.
- 10                   7. Un procedimiento según la reivindicación 6, donde la fuente de azufre es una mezcla de  $\text{SO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ .
8. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde se obtiene  $\text{SO}_3$  y el gas del reactor es alimentado a una caldera de calor perdido o turbina o a ambas, antes de ser condensado para separar el  $\text{SO}_3$ .
- 15                   9. Un procedimiento según la reivindicación 6, donde el gas del reactor es alimentado a una caldera de calor perdido o turbina o a ambas, antes de ser condensado para separar el  $\text{SO}_3$ .
- 20                   10. Se reivindica por último como objeto sobre el
- 25

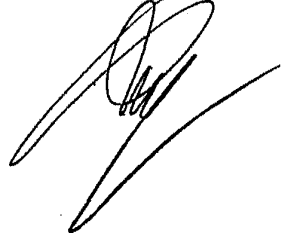
1 que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
UN PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE  $SO_3$  o de  $SO_3$  Y ACIDO SUL-  
5 FURICO.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
5 presente memoria descriptiva que consta de quince páginas  
mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 13 diciembre 1.978

BERNARDO UNGRIA

P.D.



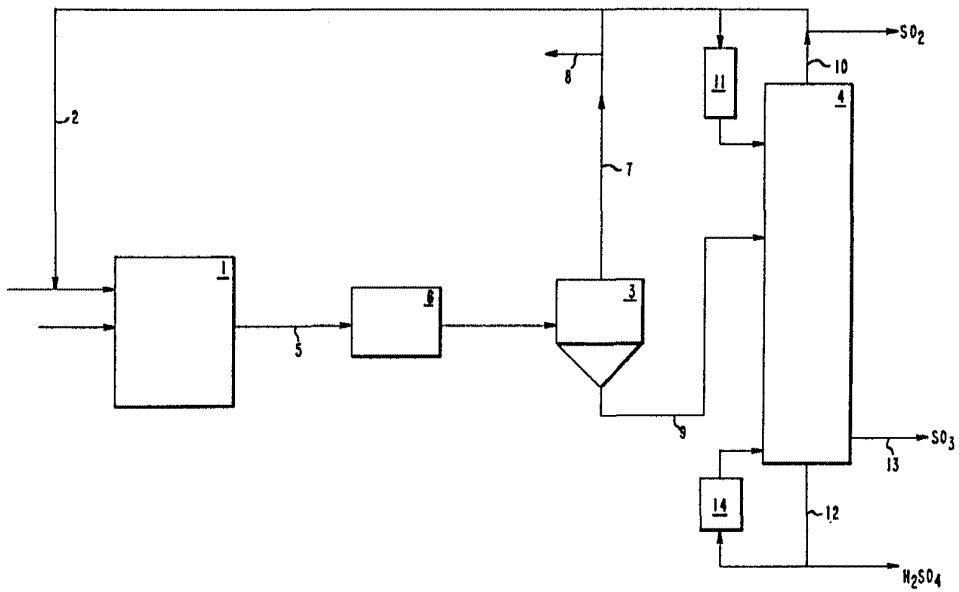
10

15

20

25

POOR  
QUALITY



ESCALA VARIABLE  
Madrid, 13 de Diciembre de 1978  
BERNARDO UNGRIA  
P.P.