



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 951**

51 Int. Cl.:
C01B 17/765 (2006.01)
C01B 17/80 (2006.01)
B01J 8/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07818981 .8**
96 Fecha de presentación : **13.10.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1979270**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.10.2008**

54 Título: **Dispositivo para la oxidación catalítica de gases que contienen SO₂ con oxígeno.**

30 Prioridad: **31.10.2006 DE 10 2006 051 899**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.06.2011

73 Titular/es: **BAYER TECHNOLOGY SERVICES GmbH**
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Erkes, Bernd;**
Kürten, Martin y
Haverkamp, Verena

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Dispositivo para la oxidación catalítica de gases que contienen SO₂ con oxígeno

La invención se refiere a un dispositivo que comprende al menos un aparato tubular de contacto al que están conectados posteriormente varias etapas de contacto y uno o varios absorbedores, siendo el aparato tubular de contacto un intercambiador de calor vertical formado por varios tubos de camisa doble que presentan un tubo interior y un tubo exterior, estando el tubo interior relleno con un catalizador y realizándose la transmisión de calor alrededor de estos tubos interiores mediante un medio conducido en corriente paralela en el espacio situado entre el tubo interior y el exterior. La invención se refiere además al uso del dispositivo según la invención para la oxidación catalítica completa o parcial, en continuo, de un gas de partida que contiene dióxido de azufre y oxígeno.

En el estado de la técnica el ácido sulfúrico se prepara habitualmente en instalaciones industriales según el denominado procedimiento de contacto doble en un reactor formado por etapas de contacto que contienen uno o varios catalizadores (descrito, por ejemplo, en Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry). La oxidación SO₂ + 1/2 O₂ → SO₃ habitualmente se lleva a cabo por catálisis, por ejemplo en un catalizador de pentóxido de vanadio con o sin cesio, en un marco de temperaturas de T = 380 °C-650 °C. Asimismo se sabe que a T < 340 °C-380 °C el catalizador no alcanza la temperatura de encendido necesaria y que a T > 630 °C-650 °C se daña de forma irreversible. Además se sabe que cuando el contenido en SO₂ supera el 13,5 % en vol. en una etapa de contacto clásica, la reacción es tan exotérmica que el catalizador forma los denominados puntos calientes y se daña de forma irreversible. Por lo tanto, para satisfacer los requisitos del catalizador y para evitar el daño irreversible del catalizador las instalaciones correspondientes al estado de la técnica se hacen funcionar a T < 640 °C y con contenidos de SO₂ < 13,5 % en vol. en el gas de partida. Además, para asegurarse de que el catalizador arranca en un proceso conducido de forma adiabática de acuerdo con el estado de la técnica, la temperatura de entrada del gas de partida debe ser T > 380 °C y los contenidos de SO₂ deben ser superiores a aproximadamente el 5 % en vol.

Para la oxidación catalítica de gases de partida con SO₂ > 13,5 % en vol. se propuso, por ejemplo, diluir primero el gas de partida con aire antes de aplicarlo sobre el catalizador y hacer pasar volúmenes de gas correspondientemente mayores a través de la instalación. Especialmente cuando se usan gases de desecho pirometalúrgicos como gases de partida ricos en dióxido de azufre, con contenidos en SO₂ del 20 al 66 % en vol., sería necesario aplicar un alto factor de dilución, con la consecuencia de unos costes desproporcionadamente elevados.

El documento DE-OS 2026818 describe un procedimiento en el que antes de entrar en la primera etapa de contacto los gases de partida se diluyen con SO₃ desprendido del óleum y con aire de dilución adicional a una concentración de SO₂ del 10 al 20 % en peso. El inconveniente reside en el elevado coste y la baja conversión específica de SO₂ en la primera etapa de contacto.

El documento DE-10249782 describe un procedimiento para la preparación de ácido sulfúrico en un reactor con varias etapas de contacto basado en gases de partida concentrados (SO₂ > 13,5 % en vol.) que se puede hacer funcionar con cantidades relativamente reducidas de aire de dilución. La dilución en la primera etapa de contacto se alcanza realimentando una corriente de gas parcialmente oxidada. De una de las etapas de contacto previas a la última etapa de contacto principal se extrae una corriente parcial del gas con contenido en SO₂/SO₃. Esta corriente parcial se mezcla con el gas de partida (contenido en SO₂ superior al 13 % en vol.) de manera que se obtenga, para evitar con seguridad el sobrecalentamiento del catalizador, un gas de contacto con un contenido en SO₂ < 13 % en vol. que se pueda conducir a la primera etapa de contacto. A este respecto, el desplazamiento del equilibrio termodinámico de la reacción SO₂ + 1/2 O₂ ⇌ SO₃ se produce en dirección de los reactivos, de manera que se evita el sobrecalentamiento del catalizador. El inconveniente de este procedimiento reside en el alto grado de uso de aparatos.

El documento GB1504725A da a conocer un dispositivo y un procedimiento para preparar trióxido de azufre a partir de dióxido de azufre técnicamente puro y oxígeno técnico en un intercambiador de calor con forma tubular. De la descripción se deduce (página 2, línea 17) que el intercambiador de calor presenta una camisa exterior, en la que se conduce el medio de transmisión de calor, y comprende un tubo interno relleno de catalizador que puede suministrar calor mediante el medio de transmisión de calor o puede evacuarlo. El documento GB1504725A divulga que el intercambiador de calor puede comprender más de un tubo de reacción; no obstante, no se divulga como está constituido un intercambiador de calor con varios tubos de reacción. Además, no se divulga hasta qué punto el concepto de reactor descrito puede combinarse con instalaciones de contacto ya existentes para aumentar la capacidad de las instalaciones existentes a gases de partida con concentraciones aumentadas de SO₂.

Especialmente en el caso de los procesos metalúrgicos y los gases de desecho resultantes, pero también para ampliar la capacidad de instalaciones de ácido sulfúrico existentes con combustión de azufre, resulta necesario desarrollar procedimientos rentables para el tratamiento de gases de partida con concentraciones de SO₂ > 13,5 % en vol. conservando los flujos volumétricos y, con ello, la hidráulica.

En numerosos procesos químicos en los que se usan compuestos de azufre se requiere además un procedimiento rentable y ecológico para el tratamiento de gases de partida con SO₂ < 5 % en vol. y con concentraciones muy variables.

Así pues, existía por una parte el objetivo de posibilitar la preparación económica de ácido sulfúrico para gases de partida concentrados, con contenidos en dióxido de azufre > 13,5 % en vol., y por otra el de proporcionar un procedimiento rentable y ecológico para gases de desecho con contenido en dióxido de azufre (SO₂ < 5 % en vol.) procedentes de diversos procesos químicos.

Este objetivo se alcanza mediante un dispositivo según la reivindicación 1. Un primer objeto de la presente es, por lo tanto, un dispositivo que comprende al menos un aparato tubular de contacto al que están conectados

posteriormente varias etapas de contacto y uno o varios absorbedores, siendo el aparato tubular de contacto un intercambiador de calor vertical formado por varios tubos de camisa doble que presentan un tubo interior y un tubo exterior, estando el tubo interior relleno con un catalizador y realizándose la transmisión de calor alrededor de estos tubos interiores mediante un medio conducido en corriente paralela en el espacio situado entre el tubo interior y el exterior. Otro objeto de la presente invención es el uso del dispositivo mencionado para la oxidación catalítica completa o parcial, en continuo, de un gas de partida que contiene dióxido de azufre y oxígeno, caracterizado porque el catalizador se mantiene activo en los tubos interiores con una conducción casi isotérmica el proceso con suministro y evacuación de energía.

En la presente invención, el objetivo se alcanza mediante una conducción casi isotérmica del proceso con suministro o evacuación de energía, preferentemente a través de un circuito intermedio y preferentemente en un aparato tubular de contacto. Para los gases de partida con $\text{SO}_2 > \text{aproximadamente } 5\% \text{ en vol.}$, el calor de reacción generado se evacúa de forma continua a través de un circuito intermedio de manera que se ajuste en el catalizador una conducción casi isotérmica del proceso, preferentemente en un marco de temperaturas de $T = 420\text{ }^\circ\text{C}$ - $600\text{ }^\circ\text{C}$ cuando se usa un catalizador de pentóxido de vanadio con o sin cesio, y para los gases de partida con $\text{SO}_2 < \text{aproximadamente } 5\% \text{ en vol.}$ se puede suministrar calor de forma continua a través del circuito intermedio de tal manera que igualmente se ajuste en el catalizador una conducción casi isotérmica del proceso, preferentemente en el marco de temperaturas de $T = 420\text{ }^\circ\text{C}$ a $600\text{ }^\circ\text{C}$ cuando se usa un catalizador de pentóxido de vanadio.

El procedimiento de acuerdo con la invención sorprendentemente permite convertir gases de partida con un contenido de $0,1 < \text{SO}_2 < 66\% \text{ en vol.}$ al menos parcialmente en trióxido de azufre por oxidación con oxígeno en el catalizador.

El aparato tubular de contacto es preferentemente un intercambiador de calor vertical formado por varios tubos de camisa doble que presentan un tubo interior y un tubo exterior, en el que los tubos interiores están rellenos de un catalizador y la transmisión de calor se efectúa alrededor de estos tubos interiores/tubos de reacción mediante un medio de refrigeración conducido en corriente paralela en el espacio entre los tubos interior y exterior.

El suministro o la evacuación de energía se llevan a cabo preferentemente a través de un circuito intermedio.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, el marco de temperaturas que se ajusta, y en especial la temperatura máxima, se establecen esencialmente en la fase de diseño dentro de los límites establecidos para la concentración de dióxido de azufre. Los parámetros fundamentales son la temperatura de entrada del gas, la velocidad del gas, la dilución del catalizador, la geometría de los tubos y la capacidad de refrigeración.

Las condiciones en el circuito intermedio habitualmente se ajustan de manera que el catalizador no sobrepase en ningún punto el valor límite perjudicial de $640\text{ }^\circ\text{C}$ cuando se usa un catalizador de pentóxido de vanadio con o sin cesio. Las condiciones se ajustan preferentemente de manera que el perfil de temperaturas que se ajusta se establezca a lo largo de la longitud del tubo de tal manera que la temperatura de entrada se encuentre entre $380\text{ }^\circ\text{C}$ y $450\text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente entre $400\text{ }^\circ\text{C}$ y $450\text{ }^\circ\text{C}$, la temperatura de salida se encuentre en el intervalo de $430\text{ }^\circ\text{C}$ a $500\text{ }^\circ\text{C}$ y la temperatura máxima no supere los $580\text{ }^\circ\text{C}$. En una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se usa un catalizador de pentóxido de vanadio dotado de cesio, con una proporción de cesio del 5 al 10 %, preferentemente del 6 al 8 %, con especial preferencia de 7,5 %, para bajas temperaturas de entrada del gas de $360\text{ }^\circ\text{C}$ a $450\text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente de $370\text{ }^\circ\text{C}$ a $450\text{ }^\circ\text{C}$, con especial preferencia de $380\text{ }^\circ\text{C}$ a $450\text{ }^\circ\text{C}$.

El aparato tubular de contacto presenta preferentemente tubos de reacción con unos diámetros nominales de 25 mm a 150 mm, preferentemente de 50 mm a 80 mm, y unas longitudes de tubo de 1 m a 12 m, preferentemente de 2 m a 6 m.

El catalizador se compone habitualmente de un metal o derivado de metal catalíticamente activo aplicado, dado el caso con promotores, sobre un material de soporte para el catalizador. Por ejemplo, el catalizador de V_2O_5 se soporta con potasio y sales de sodio en SiO_2 .

Para mejorar el perfil de temperaturas a lo largo de la altura de apilamiento del catalizador, en una forma de realización especial del procedimiento se mezcla el catalizador con un material inerte resistente a la temperatura, en especial con el material de soporte del catalizador puro, como, por ejemplo vidrio, SiO_2 , Al_2O_3 u otros óxidos habituales, cerámica, gel de sílice o zeolitas, preferentemente vidrio y cerámica.

Normalmente, la actividad del catalizador usado se ajusta previamente mezclándolo con el material inerte en una relación cuantitativa de 1:100 a 100:1. Preferentemente, el material inerte y el catalizador se mezclan en relaciones cuantitativas de 90:10 a 40:60, con especial preferencia de 80:20 a 40:60.

Dependiendo de la concentración de SO_2 en los gases de entrada se realiza alrededor de los tubos de reacción una evacuación continua de calor o un suministro continuo de calor.

La evacuación de calor es especialmente importante ya que debido a la cinética se ajusta a lo largo de la longitud del tubo una temperatura máxima que depende de la cantidad de gas, la temperatura de entrada del gas, la concentración de entrada de SO_2 , el diseño del aparato realizado tal como la longitud de los tubos, el diámetro de los tubos, el grado de dilución del catalizador, el flujo en los tubos.

La conducción del medio de refrigeración se puede realizar en corriente cruzada, a contracorriente o en corriente paralela. La configuración preferida es la conducción en corriente paralela debido al curso exotérmico de la reacción. Ofrece claras ventajas en cuanto a que evita de forma segura la superación local de la temperatura en el catalizador y respecto al caudal másico del medio de refrigeración que ha de circular.

Como medio de refrigeración para el suministro y/o la evacuación indirecta de calor a través del circuito intermedio

se pueden considerar en principio aceites portadores de calor, soluciones salinas, vapor, gases y aire. Por motivos económicos se prefiere el aire como medio. Cuando se usa aire como medio de refrigeración preferido, la construcción en camisa doble se elige de tal manera que se ajuste, en base a los parámetros de funcionamiento y las parejas de tubos (tubo interior y tubo exterior) seleccionadas, un coeficiente de transmisión térmica (valor α) de 20 a 80 W/m²K, preferentemente de 40 a 70 W/m²K.

En una forma de realización especial del dispositivo de acuerdo con la invención la temperatura en el aparato tubular de contacto se ajusta con un circuito de refrigeración y/o de calefacción que se hace funcionar de forma indirecta y se compone de un refrigerante, un ventilador o una bomba y/o un calentador.

El calor que se ha de evacuar del circuito de refrigeración a un nivel de temperatura de aproximadamente 220 °C a 550 °C, preferentemente de 300 °C a 450 °C, se puede extraer, preferentemente en forma de vapor de baja presión, a través de un intercambiador de calor para el uso industrial posterior.

En una forma de realización del dispositivo de acuerdo con la invención se disponen varios aparatos tubulares de contacto en serie o en paralelo.

En otras formas de realización el dispositivo presenta dispuestos detrás del aparato tubular de contacto:

- opcionalmente uno o dos absorbedores previos (óleum/absorbedor intermedio),
- una o varias etapas de contacto, opcionalmente con un óleum/absorbedor intermedio,
- un absorbedor final y
- opcionalmente una instalación de purificación de gases de desecho.

El aparato tubular de contacto se puede combinar con una instalación de contacto clásica, preferentemente con una instalación de contacto doble, y al menos un óleum/absorbedor intermedio, una etapa de contacto y un absorbedor final. En este caso, el aparato tubular de contacto se dispone delante de la instalación de contacto doble clásica. En el caso de una concentración de entrada muy elevada de dióxido de azufre, se dispone preferentemente un absorbedor previo detrás del aparato tubular de contacto. Los absorbedores previo, óleum/intermedio y final extraen de la corriente de gas el SO₃ producido. Los gases cuyas concentraciones de entrada de dióxido de azufre se hayan reducido a entre el 5 y el 13 % en vol. usando el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden seguir tratando de acuerdo con el estado de la técnica en la instalación de contacto doble dispuesta a continuación.

Si se acoplan el aparato tubular de contacto y una instalación de contacto clásica formada por una o varias etapas de contacto, convenientemente se usa en el aparato tubular de contacto un catalizador con la misma composición química que en las etapas de contacto de la instalación de contacto.

De acuerdo con la invención, el procedimiento se puede realizar según diferentes conceptos dependiendo de la concentración de entrada de SO₂ que se ha de tomar como base y que está presente en el gas de partida, y del tipo de instalación necesaria, es decir, una instalación nueva o el reequipamiento de una instalación existente.

En el caso de gases de partida con hasta el 5 % en vol. de dióxido de azufre el catalizador de pentóxido de vanadio con o sin cesio se puede mantener, en caso necesario, a una temperatura adecuada para la reacción, de 450 °C a 580 °C, mediante el suministro continuo de calor a través del circuito de calefacción indirecto. El trióxido de azufre se elimina del SO₃ generado en un absorbedor final de acuerdo con el estado de la técnica. La proporción de dióxido de azufre que no ha reaccionado se puede purificar finalmente en un lavado de gas final, por ejemplo por catálisis en carbón activado húmedo o mediante otros procedimientos habituales, hasta obtener los valores límite de emisión exigidos por ley.

En el caso de gases de partida con menos del 5 % en vol. de dióxido de azufre el procedimiento de acuerdo con la invención permite preparar trióxido de azufre por oxidación de dióxido de azufre en un solo aparato y con una elevada conversión (> 90 %), usando, por ejemplo, catalizadores de pentóxido de vanadio convencionales con o sin cesio en un aparato tubular de contacto hecho funcionar de forma casi isotérmica y manteniendo al mismo tiempo una elevada flexibilidad en relación con las concentraciones de entrada de dióxido de azufre. Otra gran ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención reside en su compatibilidad con el medio ambiente. Usando un procedimiento de purificación final de gas adecuado se puede convertir prácticamente el 100 % del SO₂ en ácido sulfúrico.

En el caso de gases de partida con una concentración de dióxido de azufre superior al 5 % en vol., el catalizador se puede mantener a una temperatura adecuada para la reacción (entre 420 °C y 600 °C) mediante la evacuación continua de calor a través del circuito de refrigeración indirecto. A diferencia de los procedimientos convencionales, ya no se usan gases de dilución ni siquiera por encima del límite de SO₂ del 13,5 %.

Un sobrecalentamiento del catalizador se consigue de forma segura en todos los estados de funcionamiento mediante el dimensionado del aparato tubular de contacto, una capacidad frigorífica suficiente y la dilución del catalizador con material inerte. Otra ventaja frente a los procedimientos convencionales reside, pues, en que se pueden generar cantidades correspondientemente mayores de ácido sulfúrico o se puede aumentar la capacidad de la instalación de producción previa sin variar los flujos volumétricos a través de toda la instalación de contacto.

En el caso de gases de partida con más del 5 % en vol. de dióxido de azufre el procedimiento de acuerdo con la invención permite preparar, mediante el aparato tubular de contacto que opera de forma casi isotérmica, trióxido de azufre por oxidación de dióxido de azufre en un solo aparato y con una elevada conversión (> 90 %) usando, por ejemplo, catalizadores de pentóxido de vanadio convencionales con o sin cesio, con la ventaja de una alta flexibilidad en relación con las concentraciones de entrada de dióxido de azufre.

Se obtiene otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención cuando se desea incrementar la conversión de dióxido de azufre en una instalación existente que funciona según el procedimiento de contacto doble aumentando la concentración de entrada de SO₂ a claramente por encima del 13,5 %.

5 En una forma de realización especial del procedimiento se puede tratar una corriente parcial en un aparato tubular de contacto dispuesto previamente que se hace funcionar de forma casi isotérmica de manera que, una vez reunidas ambas corrientes parciales, se obtenga una concentración de SO₂ inferior al 13 % en vol. de SO₂ (conexión de derivación, fig. 2). El gas tratado previamente con el procedimiento de acuerdo con la invención se puede seguir procesando después con éxito en la instalación de contacto doble clásica.

10 En otra forma de realización del procedimiento se puede disponer un aparato tubular de contacto en serie (es decir sin derivación, como se muestra, por ejemplo, en la fig. 3) delante de la instalación de contacto doble convencional.

Habitualmente se pueden alimentar en el aparato tubular de contacto gases de contacto con un contenido en dióxido de azufre del 13,5 al 30 % en vol., preferentemente del 15 al 25 % en vol. Si han de procesarse en el aparato tubular de contacto concentraciones de entrada de SO₂ mayores, por ejemplo del 30 al 66 % en vol., se añade a la corriente de entrada, dependiendo de la composición del gas a la entrada, preferentemente oxígeno atmosférico y/o industrial. 15 La relación entre O₂ y SO₂ en el gas de contacto asciende habitualmente a entre 0,5 y 1,2, con especial preferencia a entre 0,7 y 0,9.

Si el aparato tubular de contacto se dispone delante de una instalación de contacto doble clásica, el proceso se conduce regulando los valores teóricos del circuito de refrigeración de manera que la concentración de SO₂ en los gases que abandonan el aparato esté ajustada de tal manera, que se cumplan las condiciones de las etapas de 20 contacto principales (concentración de SO₂ < 13 % en vol.) dispuestas a continuación. Preferentemente, los gases se liberan, al menos parcialmente, del trióxido de azufre en un absorbedor previo de acuerdo con el estado de la técnica antes de conducirlos a la primera etapa de contacto principal para la oxidación adicional del dióxido de azufre. En esta conducción del procedimiento los contactos principales se realizan habitualmente como en los procedimientos convencionales. De este modo se puede mejorar una instalación convencional en el sentido de una 25 instalación de producción flexible con una mayor capacidad y un reducido gasto de inversión.

El procedimiento de acuerdo con la invención permite la producción directa de óleum al 35 % y de óleum al 65 % suprimiendo una etapa de destilación, y la preparación de óleum al 100 % mediante una condensación parcial.

La invención se explica con más detalle mediante ejemplos de realización y esquemas de conexiones relacionados. Todas las descripciones y/o detalles representados gráficamente abarcan la invención sin limitarla a ellos.

30 Figuras:

La **fig. 1** muestra el esquema de un procedimiento según el estado de la técnica, en el que un gas que contiene entre 5 y 13 % en vol. de SO₂ atraviesa una primera etapa de contacto principal, una absorción intermedia, una segunda etapa de contacto principal y una absorción final posterior y se emite a través de una chimenea;

35 La **fig. 2** muestra una instalación para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención en el caso de un gas que contiene entre aproximadamente el 13 y el 30 % en vol. de SO₂, mediante la conversión parcial en el aparato tubular de contacto y, dado el caso, una absorción previa siguiente así como un mezclado siguiente con el gas residual para obtener un flujo volumétrico con una concentración mixta de SO₂ < 13 % en vol. para el procesamiento posterior de un gas residual en una instalación de contacto principal (ejemplo 1);

40 La **fig. 3** muestra una instalación para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención en el caso de un gas que contiene mucho más del 13 % en vol. de SO₂, con especial preferencia en el intervalo del 30 al 66 % en vol. de SO₂, con un aparato tubular de contacto y, dado el caso, con aire u oxígeno adicional y absorción previa siguiente para el procesamiento posterior de un gas residual con < 13 % en vol. de SO₂ en una instalación de contacto principal (ejemplo 2);

45 La **fig. 4** muestra una instalación para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención en el que un gas que contiene entre el 5 y el 30 % en vol. de SO₂ atraviesa un aparato tubular de contacto, un óleum/absorbedor intermedio, un contacto principal y, después de una absorción final siguiente, se emite a través de una chimenea;

La **fig. 5** muestra una instalación para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención en el que un gas que contiene < 5 % en vol. de SO₂ se purifica a través de un aparato tubular de contacto, un absorbedor final y un lavador siguiente y se emite a través de una chimenea.

50 Lista de los símbolos de referencia:

- 1 Secador de gas
- 2 Precalentador de gas
- 3 Primer contacto principal
- 4 Segundo contacto principal
- 55 5 Óleum/absorbedor intermedio
- 6 Absorbedor final
- 7 Chimenea

- 8 Aparato tubular de contacto (que opera de forma casi isotérmica - QIK)
- 9 Calentador
- 10 Refrigerador
- 11 Ventilador/bomba
- 5 12 Válvula de mariposa
- 13 Absorbedor previo
- 14 Lavador del gas de desecho
- a Conducto de gas en la entrada del proceso
- b Conducto para el aire de dilución
- 10 c Conducto de gas hacia el primer contacto principal
- d Conducto de oxígeno (industrial)
- e Conducto de gas hacia el óleum /absorbedor intermedio
- f Conducto de gas hacia el segundo contacto principal
- g Conducto de gas hacia el absorbedor final
- 15 h Conducto de gas hacia la chimenea
- i Conducto de gas hacia el aparato tubular de contacto
- j Conducto de gas hacia el lavador del gas de desecho
- k Circuito de refrigeración/calefacción
- l Conducto de gas hacia el absorbedor previo
- 20 m Conducto de gas desde el aparato tubular de contacto hasta el punto de mezclado
- n Conducto de gas en la derivación del aparato tubular de contacto hacia el punto de mezclado

En la **fig. 1** se representa una instalación que funciona según el denominado procedimiento de contacto doble para la preparación de ácido sulfúrico de acuerdo con el estado de la técnica (véase también Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry).

- 25 Se compone de un secador de gas **1**, un precalentador de gas **2**, un primer contacto principal **3** con hasta tres pisos catalíticos, un óleum/absorbedor intermedio **5**, un segundo contacto principal **4** con hasta dos pisos catalíticos y un absorbedor final **6**.

El gas de desecho se emite al entorno a través de la chimenea **7**.

- 30 La reacción de $\text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2$ a SO_3 en los catalizadores usados, basados habitualmente en pentóxido de vanadio con o sin cesio, es exotérmica, de manera que entre los diferentes pisos catalíticos están dispuestos intercambiadores de calor (no representados en los dibujos) que enfrían los gases de proceso desprendidos a la temperatura de entrada necesaria para la etapa de proceso que sigue en cada caso.

- 35 El gas de partida con menos del 13,5 % en vol. de SO_2 se alimenta a través del conducto **a**, y antes de entrar en el secador de gas **1** se diluye respecto a la concentración de SO_2 a < 13 % en vol. de SO_2 con aire alimentado a través del conducto **b**.

- 40 La mezcla gaseosa secada se precalienta a continuación en el precalentador de gas **2** a la temperatura de entrada necesaria para el primer piso catalítico y se alimenta a través del conducto **c** en el primer contacto principal **3**, en el que transcurre la reacción de oxidación exotérmica en hasta tres pisos catalíticos sucesivos con refrigeración intermedia. El gas que sale se alimenta en un óleum /absorbedor intermedio **5** a través del conducto **e**. En él se absorbe la mayor parte del trióxido de azufre formado en el primer contacto principal **3** junto con las proporciones de agua presentes en el circuito de bombeo del óleum /absorbedor intermedio **5**, formándose ácido sulfúrico. El gas se conduce a continuación a través del conducto **f** al segundo contacto principal **4**, en el que transcurre la reacción de oxidación exotérmica posterior en hasta dos pisos catalíticos sucesivos. A continuación, el gas se alimenta a través del conducto **g** en el absorbedor final **6**, en el que se absorbe el resto del trióxido de azufre formado generándose ácido sulfúrico.

- 45 El gas de desecho se conduce a la chimenea **7** a través del conducto **h** y abandona aquí la instalación. El ácido sulfúrico generado en el óleum /absorbedor intermedio **5** y el absorbedor final **6** se extrae de la instalación.

Ejemplos:

Ejemplo 1:

La **fig. 2** representa un primer ejemplo de realización del procedimiento de acuerdo con la invención para el tratamiento de una parte de los gases de partida con más del 13,5 % en vol. de dióxido de azufre con la ayuda de una conexión de derivación. Además de las partes de la instalación de la **fig. 1** está prevista en esta realización una división del gas detrás de un secador de gas **1**. Una corriente parcial se hace pasar a través del aparato tubular de contacto (QIK) **8**, mientras que la corriente de gas residual ajustada en la válvula de mariposa **12** se conduce al punto de mezcla para ajustar la concentración de dióxido de azufre a < 13 % en vol. antes de entrar en el primer contacto principal **3** a través del conducto de gas **c**. El aparato tubular de contacto (QIK) **8** está realizado con un circuito de refrigeración y/o de calefacción indirecto compuesto por un refrigerador **10**, un ventilador o una bomba **11** y/o un calentador **9**.

El gas de partida con el 13 al 30 % en vol. de SO₂, preferentemente con el 15 al 25 % en vol. de SO₂, se introduce a través del conducto **a**, y antes de entrar en el secador de gas **1** se ajusta, en caso necesario, con aire introducido por el conducto **b** o con oxígeno industrial introducido por el conducto **d** a la relación SO₂/O₂ necesaria para la oxidación completa de SO₂ a SO₃.

A continuación, la mezcla gaseosa secada se precalienta en el precalentador de gas **2** a la temperatura de entrada necesaria para el primer piso catalítico del contacto principal **3** y el aparato tubular de contacto (QIK) **8**, y una corriente parcial se alimenta a través del conducto **i** en el aparato tubular de contacto (QIK) **8**. La división del gas se ajusta a través de la válvula de mariposa **12** de tal manera que la mezcla del gas que abandona el aparato tubular de contacto (QIK) **8** a través del conducto **m** con los gases que se hacen pasar por la derivación a través del conducto **n** alcance en el punto de mezclador, en el conducto **c**, una concentración de dióxido de azufre < 13 % en vol. antes de que estos gases se alimenten en la primera etapa de contacto principal **3**. A partir de aquí el gas se sigue procesando en las partes de la instalación siguientes de acuerdo con el estado de la técnica, como se describe en la **fig. 1**.

El aparato tubular de contacto (QIK) **8** está equipado con un circuito indirecto de refrigeración **10** y/o de calefacción **11** y se hace funcionar de manera que en el catalizador se ajuste una temperatura óptima para la reacción de oxidación exotérmica. Ésta se encuentra entre aproximadamente 420 °C y 640 °C como máximo cuando se usa un catalizador de pentóxido de vanadio. Considerando las condiciones de entrada del aparato tubular de contacto (QIK) **8** en el conducto **i** (flujo volumétrico, contenido en dióxido de azufre y temperatura de entrada), las condiciones en el circuito de refrigeración se ajustan de tal manera que el catalizador no supere en ningún punto el valor límite perjudicial de 640 °C. Las condiciones preferentemente se ajustan de tal manera que el perfil de temperaturas que se ajusta se establezca a lo largo de la longitud del tubo de manera que la temperatura de entrada se encuentre aproximadamente a 420 °C, la temperatura de salida aproximadamente a 430 °C y la temperatura máxima no supere los 580 °C.

Hasta una concentración de entrada de aproximadamente el 8 % en vol. de SO₂ la cantidad total del gas pasa directamente al contacto principal **3** mientras el aparato tubular de contacto (QIK) **8** permanece en estado de espera caliente.

El calor que se ha de evacuar del circuito de refrigeración que funciona en el intervalo de aproximadamente 220 °C a 550 °C, preferentemente en el intervalo de 350 a 450 °C, se desacopla preferentemente en forma de vapor de baja presión a través del intercambiador de calor **10** para el uso industrial posterior.

El calentador de este ejemplo de realización ofrece la ventaja de que en los estados de funcionamiento de arranque y de transición con concentraciones de dióxido de azufre < 5 % en vol. se alcanza, usando exclusivamente el modo de derivación y manteniendo una temperatura del catalizador de aproximadamente 450 °C, una conversión claramente > 92 %, de modo que se logra para estos estados de funcionamiento una reducción sustancial del impacto ambiental a muy bajo coste. Otra ventaja de este ejemplo de realización respecto al estado de la técnica que se representa en la **fig. 1** reside en que con el mismo flujo volumétrico de gas se puede procesar un 50 % más de dióxido de azufre en ácido sulfúrico, con la consecuencia positiva de que se puede aumentar la capacidad del proceso previo (por ejemplo la fabricación de metal) en más del 50 % conservando las instalaciones existentes. Al mismo tiempo se puede lograr para los estados de funcionamiento de arranque y de transición una reducción sustancial del impacto ambiental. El coste para el reequipamiento de acuerdo con la invención comprende únicamente la instalación del aparato tubular de contacto (QIK) **8** inclusive el circuito de refrigeración indirecto adjunto. Los costes son claramente inferiores a los costes comparables de una instalación nueva con una potencia comparable de acuerdo con el estado de la técnica. Otra ventaja consiste en la reducción de los costes de funcionamiento mediante la mayor cantidad de ácido sulfúrico preparado y el desacoplamiento de la energía térmica recuperada. Otra ventaja para los proyectos de reequipamiento reside en la disposición de derivación. La instalación existente se puede hacer funcionar en cualquier momento de forma autárquica, y el tiempo de montaje (cambio) está limitado a unos pocos días.

Ejemplo 2:

La **fig. 3** muestra en lugar de la instalación del procedimiento de acuerdo con la invención descrita en la **fig. 2** la disposición en serie del aparato tubular de contacto (QIK) **8**. Comprende adicionalmente el absorbedor previo **13**. El gas procedente del secador de gas **1** y precalentado en el precalentador de gas **2** se introduce en su totalidad en el aparato tubular de contacto (QIK) **8**. La válvula de mariposa **12** y el conducto de derivación se suprimen. Esta variante de realización presenta ventajas para los gases de partida con concentraciones de entrada de SO₂ muy elevadas comprendidas en el intervalo del 13 al 66 % en vol. de SO₂. El trióxido de azufre formado en el aparato tubular de contacto (QIK) **8** se absorbe junto con las proporciones de agua en el circuito de bombeo del absorbedor previo **13** formándose ácido sulfúrico. El gas se conduce a continuación al primer contacto principal **3** a través del conducto **c**.

De acuerdo con las realizaciones de la **fig. 1** debe añadirse oxígeno industrial para concentraciones de entrada de dióxido de azufre muy elevadas. Para la conducción del proceso se instala detrás del aparato tubular de contacto (QIK) **8** un medidor de dióxido de azufre con el que se ajusta el valor deseado de la temperatura en el circuito de refrigeración del aparato tubular de contacto de tal manera, que el curso de la reacción garantice a la salida de este aparato una concentración de dióxido de azufre del 5 % en vol. al 13,5 % en vol., preferentemente del 8 % en vol. al 12 % en vol.

Las ventajas de esta variante de realización para instalaciones existentes no residen exclusivamente en la reducción de los costes de funcionamiento por el aumento de la capacidad de la instalación de producción previa a bajos costes de inversión y la producción de mayores cantidades de ácido sulfúrico y vapor de baja presión. Gracias a la elevada concentración de SO_3 presente detrás del aparato tubular de contacto (QIK) **8** a la entrada del absorbedor previo **13**, esta realización ofrece adicionalmente la posibilidad de preparar directamente óleum con un alto contenido ($> 35\%$) de SO_3 libre. En las instalaciones del estado de la técnica esto sólo es posible con costosas instalaciones adicionales.

Ejemplo 3:

La fig. 4 muestra en lugar de la instalación del procedimiento de acuerdo con la invención descrita en el ejemplo de realización 2 (fig. 3) la disposición en serie del aparato tubular de contacto (QIK) **8** sin absorbedor previo **13** ni el primer contacto principal **3**. El gas procedente del secador de gas **1** y precalentado en el precalentador de gas **2** se introduce en su totalidad en el aparato tubular de contacto (QIK) **8**. El gas se conduce a continuación al óleum /absorbedor intermedio a través del conducto de gas **e**. La regulación de la concentración de dióxido de azufre detrás del aparato tubular de contacto (QIK) **8** se lleva a cabo como se ha descrito en el ejemplo de realización de la fig. 3.

Esta variante de realización presenta ventajas para los gases de partida con concentraciones de dióxido de azufre en el gas de partida del 5 al 30 % en vol. Las ventajas de esta variante de realización son la alta flexibilidad respecto a la concentración de entrada de dióxido de azufre y los costes de funcionamiento específicamente bajos a concentraciones de entrada elevadas gracias a unos costes de inversión relativamente bajos, una alta producción de ácido sulfúrico y una gran cantidad de energía térmica que puede volver a usarse (por ejemplo el vapor de baja presión).

Ejemplo 4:

La fig. 5 muestra en lugar de la instalación del procedimiento de acuerdo con la invención descrita en el ejemplo de realización 3 (fig. 4) la disposición en serie del aparato tubular de contacto (QIK) **8** sin el óleum/absorbedor intermedio **5** ni el segundo contacto principal **4**. El gas procedente del secador de gas **1** y precalentado en el precalentador de gas **2** se introduce en su totalidad en el aparato tubular de contacto (QIK) **8**. El gas se conduce a continuación al absorbedor final **6** a través del conducto de gas **e**. Para la purificación final el gas llega a la instalación de lavado de gas **14** a través del conducto **j** antes de ser emitido al ambiente a través del conducto **h** y la chimenea **7**.

Esta variante de realización presenta ventajas especialmente para los gases de partida con concentraciones de dióxido de azufre en el gas de partida inferiores al 5 % en vol. La ventaja de esta variante de realización reside en que con el procedimiento de acuerdo con la invención resulta ahora posible lograr la oxidación a trióxido de azufre con una alta conversión ($> 90\%$) también para gases de partida con bajas concentraciones de dióxido de azufre, usando, por ejemplo, catalizadores de pentóxido de vanadio convencionales con o sin cesio y manteniendo al mismo tiempo una alta flexibilidad en relación con la concentración de entrada de dióxido de azufre. La proporción de dióxido de azufre que no ha reaccionado se purifica finalmente mediante un lavado final, por ejemplo catalíticamente en carbón activado o mediante otros procedimientos usuales, hasta alcanzar los valores límite de emisión exigidos por ley.

Simulaciones:

Con un modelo de simulación matemático que reproduce de acuerdo con la invención un tubo individual del aparato tubular de contacto con una conducción del proceso casi isotérmica se demuestra que con el aparato tubular de contacto de acuerdo con la invención se pueden obtener sorprendentemente las conversiones deseadas superiores al 85 %, preferentemente superiores al 92 %, para el intervalo reivindicado de contenidos en dióxido de azufre del 0,1 al 66 % en vol. y dentro de las ventanas de proceso reivindicadas.

La reacción de dióxido de azufre a trióxido de azufre en un catalizador de V_2O_5 se describe mediante la siguiente ecuación cinética simplificada:

$$R = \frac{k_{10} \cdot e^{\left(\frac{-E_A}{RT} + B_0\right)} \cdot p \cdot y_{\text{SO}_2}}{(y_{\text{SO}_2} + k_2 \cdot y_{\text{SO}_3})} \cdot \left(1 - \frac{Q_R}{K_p}\right)$$

Q_R es el cociente de reacción y K_p la constante de equilibrio de la reacción. Esta ecuación se describe, por ejemplo, en las siguientes fuentes bibliográficas ("Rate Equations of Solie-Catalyzed Reactions", ed. Reiji Mezaki, Hakuai Inoue, University Tokyo Press, 1990, págs. 1-11). Para las distintas constantes se usaron los siguientes valores: $E_A = 92084$ J/mol, $B_0 = 15,1$ J/mol y $k_2 = 0,8$.

Como catalizador se usa el catalizador de V_2O_5 sobre un soporte de SiO_2 del tipo O4-110 de la empresa BASF. Para este catalizador se halló el valor $k_{10} = 1,3 \cdot 10^{-5}$ mol/(g de catalizador s bar (1bar = 100kPa).

El tubo individual presentaba un diámetro interior de 60,9 mm y una longitud de 4 m. Está relleno del catalizador de V_2O_5 mezclado con el material de soporte inerte del catalizador como material inerte.

Simulación 1:

En una primera simulación se relleno el tubo individual con una mezcla de material inerte y catalizador en una relación de 72,5:27,5 ($\text{m}^3:\text{m}^3$). El tubo exterior se refrigeró con aire a una temperatura de entrada de 410 °C y una temperatura de salida de 435 °C. El gas de entrada formado por dióxido de azufre penetró junto con oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono en el tubo individual a una presión de 140 kPa, y los caudales máxicos específicos ascendieron a 2,09 g de N_2 /s/kg de catalizador, 1,06 g de CO_2 /s/kg de catalizador, 0,31 g de SO_2 /s/kg de catalizador (4 % en vol.) y 0,15 g de O_2 /s/kg de catalizador. La temperatura de entrada ascendió a 420 °C, la temperatura de salida a 436 °C y la temperatura

máxima a 469 °C. La conversión calculada de dióxido de azufre en trióxido de azufre a la salida del tubo ascendió al 99,7 %.

Simulación 1a:

En otra primera simulación se rellenó el tubo individual con una mezcla de material inerte y catalizador en una relación de 82:18 (m³:m³). El tubo exterior se refrigeró con aire a una temperatura de entrada de 450 °C. El gas de entrada formado por dióxido de azufre penetró junto con oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono en el tubo individual a una presión de 120 kPa, y los caudales máxicos específicos ascendieron a 2,10 g de N₂/s/kg de catalizador, 1,40 g de CO₂/s/kg de catalizador, 1,12 g de SO₂/s/kg de catalizador (12,0 % en vol.) y 0,74 g de O₂/s/kg de catalizador. La temperatura de entrada ascendió a 380 °C, la temperatura de salida a 480 °C y la temperatura máxima a 498 °C. La conversión calculada de dióxido de azufre en trióxido de azufre a la salida del tubo ascendió al 90 %.

Simulación 2:

En una segunda simulación se rellenó el tubo individual con una mezcla de material inerte y catalizador en una relación de 72,5:27,5 (m³:m³). El tubo exterior se refrigeró con aire a una temperatura de entrada de 380 °C y una temperatura de salida de 478 °C. El dióxido de azufre penetró junto con oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono en el tubo individual a una presión de 140 kPa, y los caudales máxicos específicos ascendieron a 1,02 g de N₂/s/kg de catalizador, 0,85 g de CO₂/s/kg de catalizador, 1,24 g de SO₂/s/kg de catalizador (20 % en vol.) y 0,50 g de O₂/s/kg de catalizador. La temperatura de entrada ascendió a 400 °C, la temperatura de salida a 488 °C y la temperatura máxima a 575 °C. La conversión calculada de dióxido de azufre en trióxido de azufre a la salida del tubo ascendió al 98,6 %.

Simulación 2a:

En otra segunda simulación se rellenó el tubo individual con una mezcla de material inerte y catalizador en una relación de 64,5:35,5 (m³:m³). El tubo exterior se refrigeró con aire a una temperatura de entrada de 440 °C. El dióxido de azufre penetró junto con oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono en el tubo individual a una presión de 130 kPa, y los caudales máxicos específicos ascendieron a 1,82 g de N₂/s/kg de catalizador, 1,51 g de CO₂/s/kg de catalizador, 1,87 g de SO₂/s/kg de catalizador (18 % en vol.) y 1,05 g de O₂/s/kg de catalizador. La temperatura de entrada ascendió a 410 °C, la temperatura de salida a 545 °C y la temperatura máxima a 554 °C. La conversión calculada de dióxido de azufre en trióxido de azufre a la salida del tubo ascendió al 92 %.

Simulación 3:

El tubo individual se rellenó con una mezcla de material inerte y catalizador en una relación de 60:40 (m³:m³). El tubo exterior se refrigeró con aire (temperatura de entrada 350 °C, temperatura de salida 428 °C). El dióxido de azufre penetró junto con oxígeno y nitrógeno en el tubo individual a una presión de 140 kPa y los caudales máxicos específicos ascendieron a 0,26 g de N₂/s/kg de catalizador, 1,71 g de SO₂/s/kg de catalizador (50 % en vol.) y 0,51 g de O₂/s/kg de catalizador. La temperatura de entrada ascendió a 400 °C, la temperatura de salida a 442 °C y la temperatura máxima a 575 °C. La conversión calculada de dióxido de azufre en trióxido de azufre a la salida del tubo ascendió al 93,0 %.

Simulación 3a:

El tubo individual se rellenó con una mezcla de material inerte y catalizador en una relación de 50:50 (m³:m³). El tubo exterior se refrigeró con aire (temperatura de entrada 430 °C). El dióxido de azufre penetró junto con oxígeno y nitrógeno en el tubo individual a una presión de 130 kPa, y los caudales máxicos específicos ascendieron a 1,44 g de N₂/s/kg de catalizador, 1,81 g de SO₂/s/kg de catalizador (25 % en vol.) y 0,94 g de O₂/s/kg de catalizador. La temperatura de entrada ascendió a 380 °C, la temperatura de salida a 555 °C y la temperatura máxima a 557 °C. La conversión calculada de dióxido de azufre en trióxido de azufre a la salida del tubo ascendió al 82 %.

Simulación 4:

El tubo individual se rellenó con una mezcla de material inerte y catalizador en una relación de 50:50 (m³:m³). El tubo exterior se refrigeró con aire (temperatura de entrada 425 °C). El dióxido de azufre penetró junto con oxígeno y nitrógeno en el tubo individual a una presión de 138 kPa, y los caudales máxicos específicos ascendieron a 2,02 g de N₂/s/kg de catalizador, 1,62 g de SO₂/s/kg de catalizador (20 % en vol.) y 0,94 g de O₂/s/kg de catalizador. La temperatura de entrada ascendió a 380 °C, la temperatura de salida a 551 °C y la temperatura máxima a 555 °C. La conversión calculada de dióxido de azufre en trióxido de azufre a la salida del tubo ascendió al 87 %.

Simulación 5:

Las condiciones marco correspondían a las de la simulación 4, salvo por la temperatura de entrada del aire de refrigeración. Cuando se ajustaba la temperatura de entrada del aire de refrigeración a 330 °C, se obtenía sorprendentemente una concentración de salida de SO₂ calculada del 10 %. Esta última simulación muestra que la concentración de salida se puede controlar ajustando los parámetros del procedimiento.

Un resultado importante de la simulación numérica es el establecimiento de las características constructivas del aparato tubular de contacto, como puedan ser el diámetro del tubo, la longitud del tubo, el valor K (ranura entre los tubos interior y exterior), la construcción de tubo-en-tubo como refrigeración de flujo paralelo.

Ensayos piloto:

La invención se describe ahora adicionalmente mediante los resultados del ensayo piloto realizado con un reactor de un solo tubo en disposición de derivación de acuerdo con la fig. 2 en una instalación de ácido sulfúrico existente y en condiciones reales. Se muestran los resultados de 4 series de experimentos que, sin embargo, no deben constituir una limitación para el procedimiento de acuerdo con la invención.

Para ello se desarrolló un reactor de un solo tubo cuyas dimensiones y cuyo modo de funcionamiento corresponden al tubo individual de un aparato industrial con hasta varios miles de tubos. La ventaja de este modo de proceder reside en la minimización del riesgo de escalado que existe en la extrapolación a escala industrial.

5 La pieza central de la instalación piloto era el reactor de un solo tubo con su caja de entrada y salida de aire de refrigeración y la zona de reacción refrigerada, configurada en forma de tubo en construcción tubular. El tubo de reacción interior central ($d_a = 63,5 \times 2,6$ mm) estaba relleno de catalizador apilado hasta 4 m de altura. En él reaccionó el SO_2 contenido en el gas de proceso para dar una determinada proporción de SO_3 bajo liberación de calor. La reacción se refrigeró en flujo paralelo a lo largo de toda su longitud a través de la ranura entre los tubos del tubo en construcción tubular. Por el lado de entrada de gas se podía añadir en caso necesario SO_2 y oxígeno. La temperatura de entrada de gas era ajustable.

Se podían ajustar tanto la cantidad como la temperatura de entrada del aire de refrigeración y del gas alimentados. Se realizaron análisis de gas y mediciones de temperatura y presión relevantes y se documentaron mediante un registro central de datos de medición.

En el ensayo piloto se analizaron los siguientes parámetros de proceso:

15 Concentración de entrada de SO_2 del 10 a 25 %

Flujos volumétricos de gas de 3 a 14 Nm^3/h

Temperaturas de entrada de gas de 360 a 450 °C

Temperaturas de entrada del aire de refrigeración de 350 a 450 °C

Relación O_2/SO_2 de 0,8 a 1,2

20 Proporción del catalizador en el apilamiento del 18 al 50 %

Tabla 1

	Serie 1	Serie 2	Serie 3	Serie 4
Mezcla de catalizadores				
en el tubo del reactor (% en vol.)				
Catalizador convencional	18	27	37,5	37,5
Catalizador de cesio		8,5	12,5	12,5
Apilamiento inerte	82	64,5	50	50
Gas de entrada en el reactor				
Flujo volumétrico (Nm^3/h)	5,3	12,2	11,5	12,1
Concentraciones:				
SO_2 (% en vol.)	11,8	18,3	25,0	20,0
O_2 (% en vol.)	15,4	20,8	26,0	18,9
Temperatura de entrada (°C)	382	409	374	380
Temperatura máxima ¹⁾ (°C)	504	499	532	517
Gas de salida del reactor				
Concentraciones:				
SO_2 (% en vol.)	1,7	1,1	3,2	2,3
O_2 (% en vol.)	12,5	15,7	15,7	13,5
Temperatura de salida (°C)	500	491	528	513

(continuación)

	Serie 1	Serie 2	Serie 3	Serie 4
Refrigeración con aire				
Flujo volumétrico (Nm ³ /h)	40	33	30	30
Temperatura de entrada (°C)	454	440	426	425
Temperatura de salida (°C)	513	506	547	529
Conversión de SO₂ (%)	85,6	94,0	87,2	88,5

A lo largo del tubo de reacción de 4 m de longitud estaban colocadas 4 unidades de medición de la temperatura a distancias de 1 m cada una. La temperatura máxima alcanzada realmente entre 2 puntos de medición era hasta 50 °C más alta.

Como se indica en la Tabla 1, se ha podido demostrar con la aplicación práctica del procedimiento de acuerdo con la invención que se puede producir de forma específica bastante más ácido sulfúrico que en el estado de la técnica a concentraciones de entrada de SO₂ bastante mayores que las del estado de la técnica, una alta conversión de SO₂ en una sola etapa y un buen comportamiento regulador de la instalación. La temperatura máxima permitida en el catalizador se pudo ajustar en todos los casos con seguridad ajustando la capacidad frigorífica y la temperatura de entrada del aire de refrigeración. Los resultados de la simulación se confirmaron con la suficiente precisión.

5

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo para la oxidación catalítica completa o parcial, en continuo, de un gas de partida que contiene dióxido de azufre y oxígeno, que comprende al menos un aparato tubular de contacto al que están conectados posteriormente varias etapas de contacto y uno o varios absorbedores, siendo el aparato tubular de contacto un intercambiador de calor vertical formado por varios tubos de camisa doble que presentan un tubo interior y un tubo exterior, estando el tubo interior relleno con un catalizador y realizándose la transmisión de calor alrededor de estos tubos interiores mediante un medio conducido en corriente paralela en el espacio situado entre el tubo interior y el exterior.
2. Dispositivo según la reivindicación 1, caracterizado porque los tubos interiores presentan un diámetro nominal de 25 mm a 150 mm con una longitud del tubo de 1 a 12 m.
3. Dispositivo según una de las reivindicaciones 1 a 2 caracterizado porque se usa aire como medio y porque la construcción de camisa doble posibilita un coeficiente de transmisión térmica de 20 a 80 W/m²K entre el tubo interior y el medio de refrigeración.
4. Dispositivo según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque está conectado previamente al menos a un contacto principal mediante una conexión de derivación y mediante una válvula de mariposa se puede dividir el gas de partida en dos corrientes parciales, de las que una corriente parcial se conduce a través del dispositivo y, a continuación, se puede reunir de nuevo con la otra corriente parcial formando una corriente principal y la corriente principal puede suministrarse a un contacto principal.
5. Uso de un dispositivo según una de las reivindicaciones 1 a 4 para la oxidación catalítica completa o parcial, en continuo, de un gas de partida que contiene dióxido de azufre y oxígeno, caracterizado porque el catalizador se mantiene activo en los tubos interiores con una conducción casi isotérmica del proceso con suministro o evacuación de energía.
6. Uso según la reivindicación 5, caracterizado porque en la etapa de contacto o en las diversas etapas de contacto, con relación a la composición química, se usa el mismo catalizador que en los tubos interiores del aparato tubular de contacto.
7. Uso según una de las reivindicaciones 5 ó 6, caracterizado porque se transforman gases de partida con un contenido de $0,1 < \text{SO}_2 < 66 \%$ en vol. al menos parcialmente en trióxido de azufre mediante oxidación con oxígeno en el catalizador.
8. Uso según una de las reivindicaciones 5 a 7, en el que se añade al catalizador material inerte para optimizar la evacuación de energía.
9. Uso según la reivindicación 8, caracterizado porque la reactividad del catalizador usado se ajusta previamente mezclándolo con el material inerte en una relación cuantitativa de 1:100 a 100:1.
10. Uso según una reivindicación 8, caracterizado porque el material inerte y el catalizador se mezclan en relaciones cuantitativas de 90:10 a 40:60.
11. Uso según una de las reivindicaciones 5 a 10, caracterizado porque se usa aire como medio y el coeficiente de transmisión térmica se ajusta a de 20 a 80 W/m²K entre el tubo interior y el medio.
12. Uso según una de las reivindicaciones 5 a 11, caracterizado porque en las concentraciones de partida de SO₂ del 30 al 66 % en vol., se suministra al gas de partida aire y/o oxígeno técnico de tal modo que el relación entre O₂ y SO₂ en el gas, con relación a las fracciones de volumen, es de 0,5 a 1,2.
13. Uso según una de las reivindicaciones 5 a 12, caracterizado porque el aparato tubular de contacto está conectado previamente a una instalación de contacto doble y los gases que abandonan el aparato tubular de contacto presentan una concentración de SO₂ < 13 % en vol.
14. Uso según una de las reivindicaciones 5 a 13, caracterizado porque el aparato tubular de contacto está conectado previamente a una instalación de contacto doble mediante una conexión de derivación y una corriente parcial se trata en el aparato tubular de contacto de tal modo que después de la recombinación de las corrientes parciales se genera una corriente con una concentración de SO₂ inferior al 13 % en vol., que se trata de nuevo en la instalación de contacto doble.

Fig. 1: Estado de la técnica

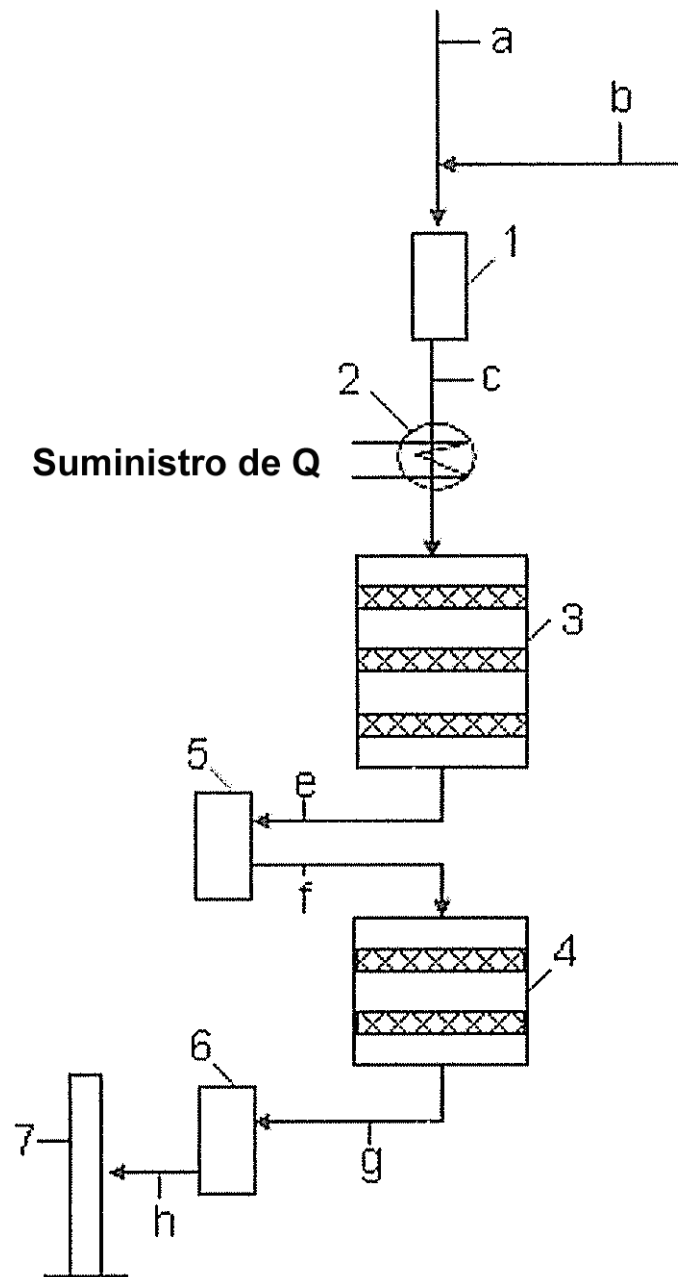


Fig. 2:

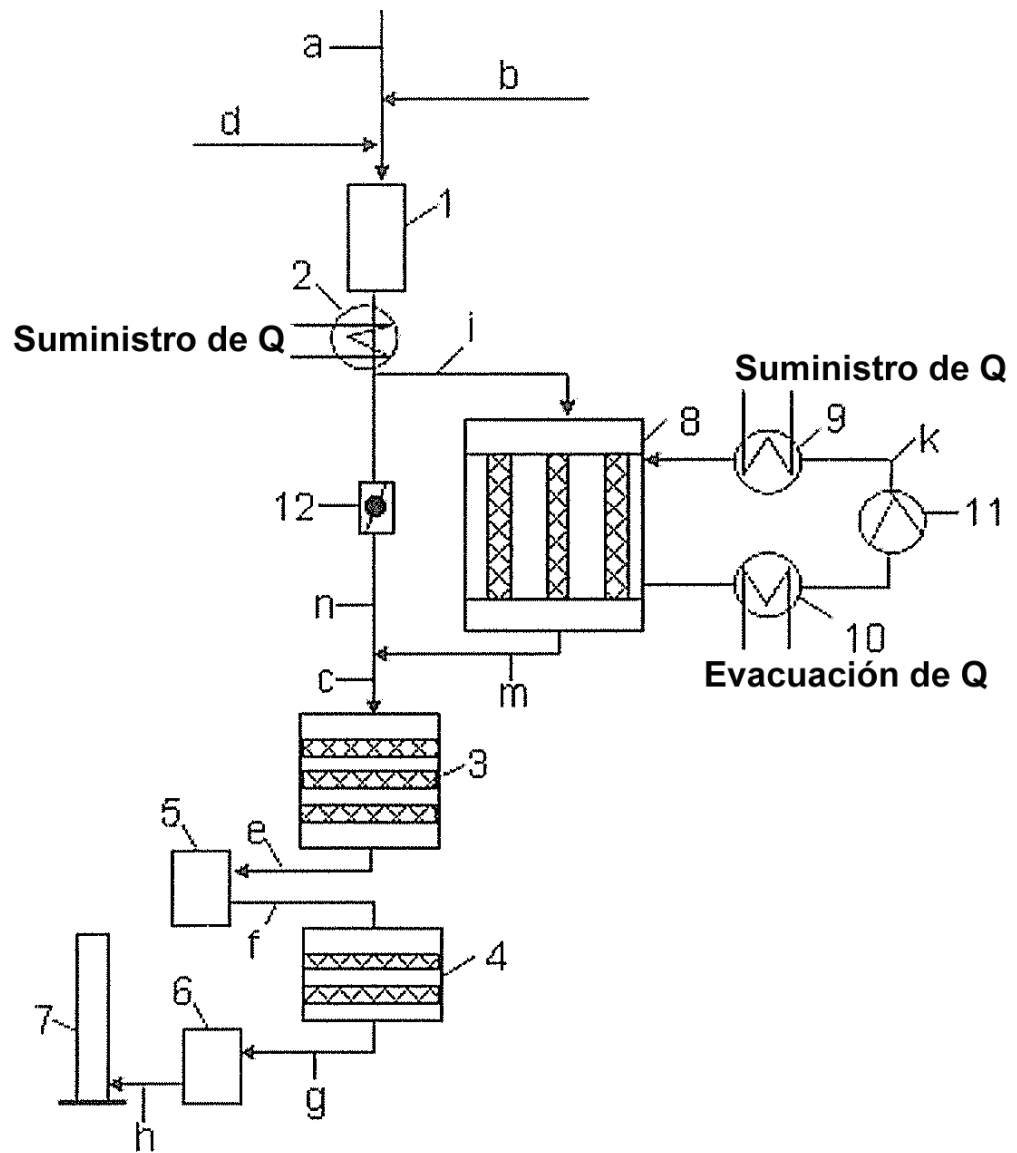


Fig. 3:

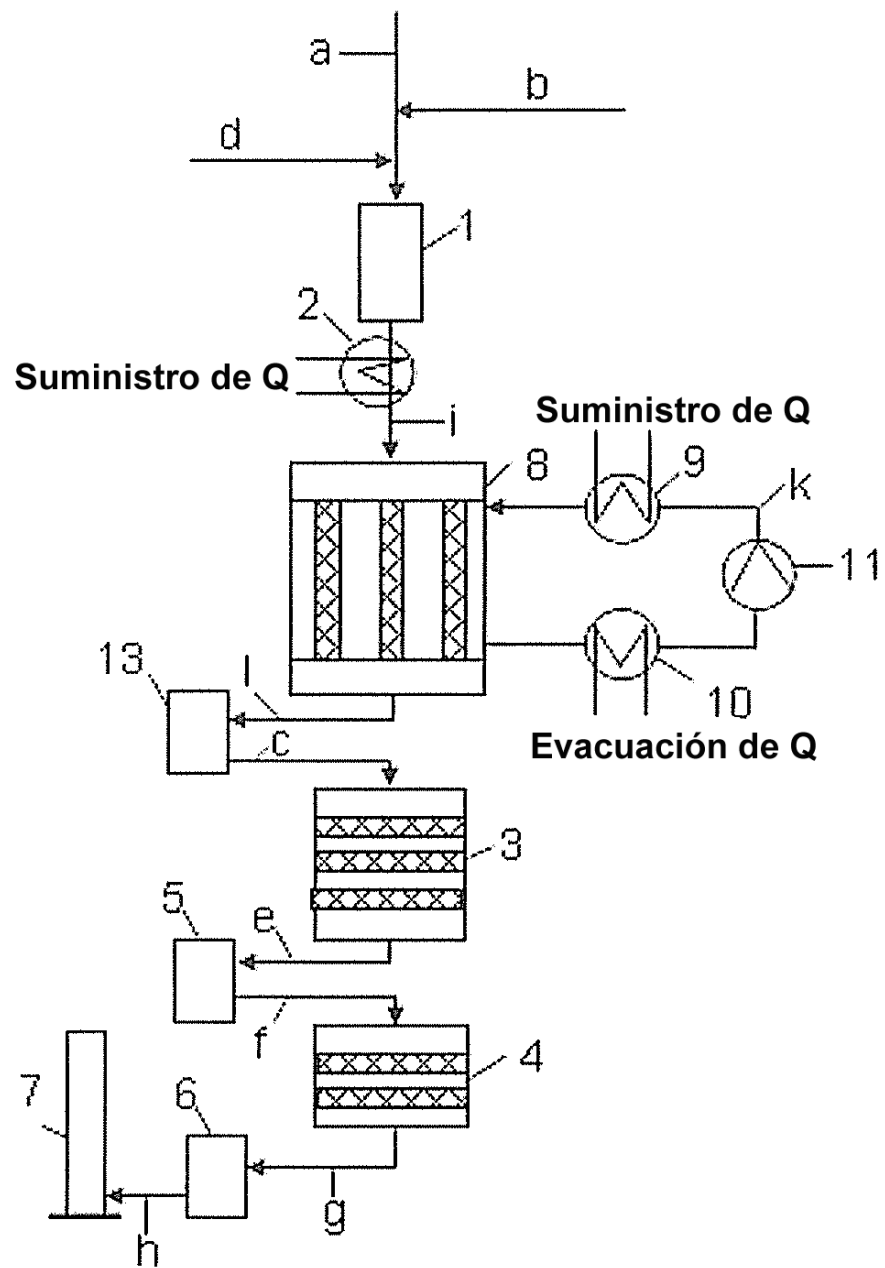


Fig. 4.

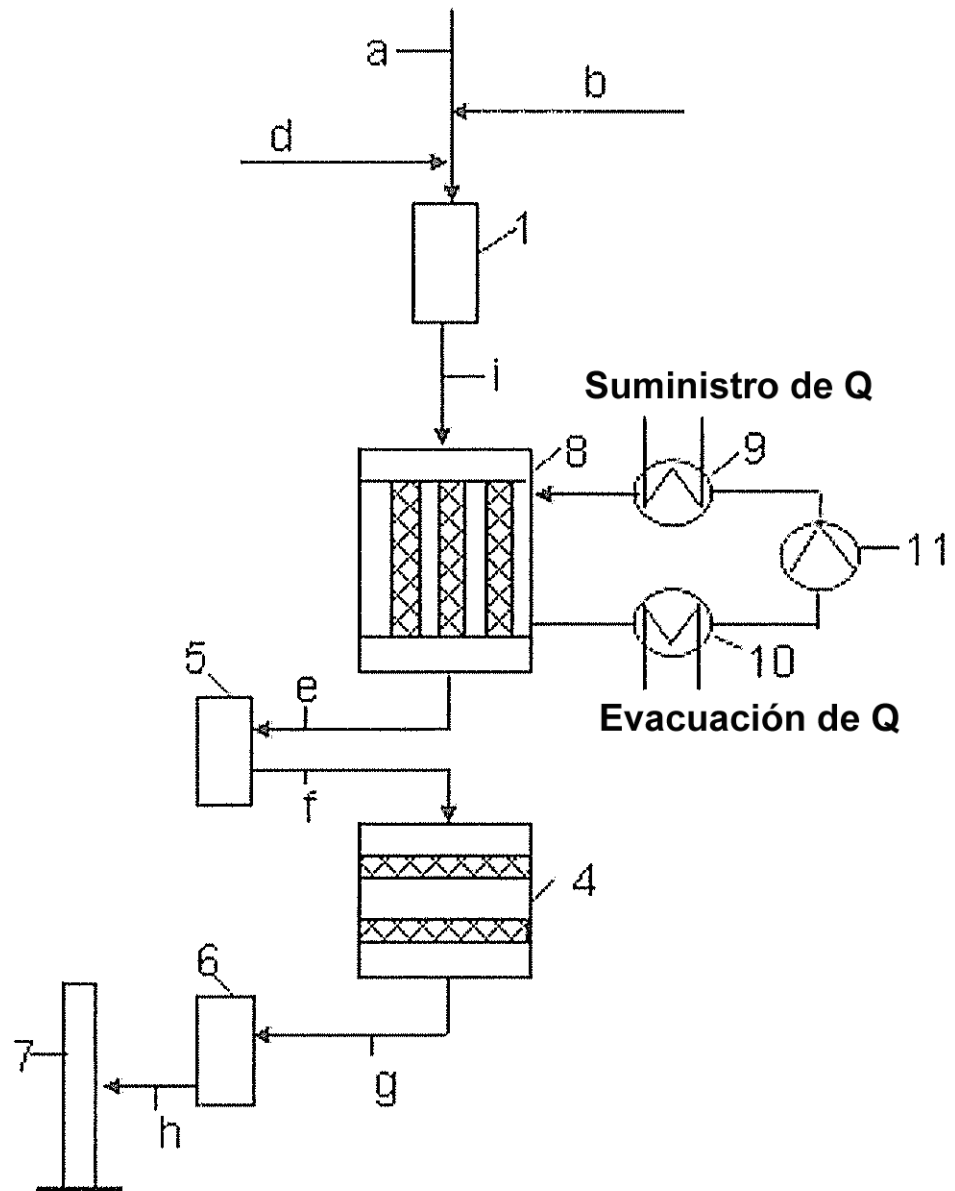


Fig. 5

