

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 635**

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 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2007 E 10172657 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **01.12.2010 EP 2256085**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para la oxidación catalítica de gases que contienen SO₂ con oxígeno**

30 Prioridad:

31.10.2006 DE 102006051899

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

04.02.2013

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Str. 10
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**ERKES, BERND;
KÜRTEEN, MARTIN y
HAVERKAMP, VERENA**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 394 635 T3

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

Procedimiento y dispositivo para la oxidación catalítica de gases que contienen SO₂ con oxígeno

5 La invención se refiere a un procedimiento y a un dispositivo para la oxidación catalítica de gases que contienen entre 0,1 y 66% en vol. de SO₂ con oxígeno en un aparato tubular de contacto que se hace funcionar de forma casi isotérmica (QIK) bajo refrigeración o calentamiento indirecto para mantener la temperatura de trabajo deseada del catalizador.

10 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 + ½ 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.

20 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 de 20 a 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.

30 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. El desplazamiento del equilibrio termodinámico de la reacción SO₂ + ½ O₂ <=> SO₃ se produce en dirección de los reactantes, de manera que se evita el sobrecalentamiento del catalizador. El inconveniente de este procedimiento reside en la gran utilización de aparatos.

40 El documento GB1504725A muestra un dispositivo y un procedimiento para la producción de trióxido de azufre a partir de dióxido de azufre técnicamente puro y oxígeno técnico en un intercambiador de calor de forma tubular. De la descripción (página 2, línea 17) se infiere que el intercambiador de calor muestra una camisa exterior, en la que se conduce el medio de transmisión del calor, y que comprende un tubo interior relleno de catalizador, al que se puede suministrar calor mediante un medio de transmisión de calor, o evacuar el calor. El documento GB1504725A muestra que el intercambiador de calor puede abarcar más de un tubo de reacción; sin embargo no muestra como se ha creado un intercambiador de calor con varios tubos de reacción.

50 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.

55 Así pues, existía por una parte el objetivo de posibilitar la producción 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.

60 El objetivo se alcanzó con la presente invención 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 SO₂ > aproximadamente 5% 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°C-600°C cuando se usa un catalizador de pentóxido de vanadio con o sin cesio, y para los gases de partida con SO₂ < aproximadamente 5% 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 $T = 420^{\circ}\text{C}$ a 600°C cuando se usa un catalizador de pentóxido de vanadio.

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

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la oxidación catalítica continua completa o parcial de un gas de partida que contiene dióxido de azufre y oxígeno, caracterizado porque el catalizador se mantiene activo mediante una conducción casi isotérmica del proceso con suministro o evacuación de energía, según la reivindicación 1.

10 Otro objeto de la presente invención es un dispositivo para la oxidación catalítica continua completa o parcial de un gas de partida que contiene dióxido de azufre y oxígeno, caracterizado por al menos un aparato tubular de contacto que es un intercambiador de calor vertical formado por al menos un tubo de camisa doble cuyo tubo interior relleno de catalizador forma un tubo de reacción, en el que el calor se transmite alrededor del tubo de reacción mediante un medio de refrigeración y detrás del aparato tubular de contacto está dispuesto un absorbedor para la separación de SO_3 .

15 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.

20 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 frigorífica.

25 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°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°C y 450°C , preferentemente entre 400°C y 450°C , la temperatura de salida se encuentre en el intervalo de 430°C a 500°C y la temperatura máxima no supere los 580°C . En una forma de realización preferida 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 a 450°C , preferentemente de 370 a 450°C , con especial preferencia de 380 a 450°C .

35 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 está soportado con potasio y sales de sodio en SiO_2 .

40 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.

45 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.

50 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.

Debido al curso exotérmico de la reacción la conducción del medio de refrigeración 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.

55 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 alfa) de 20 a $80 \text{ W/m}^2\text{K}$, preferentemente de 40 a $70 \text{ W/m}^2\text{K}$. 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.

5 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 (óleo/absorbedor intermedio),
- 10 - una o varias etapas de contacto, opcionalmente con un óleo/absorbedor intermedio,
- un absorbedor final y
- opcionalmente una instalación de purificación de gases de desecho.

15 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 óleo/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, óleo/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. con la ayuda del 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.

20 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.

25 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.

30 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 usuales, hasta obtener los valores límite de emisión exigidos por ley.

35 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.

40 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%. El sobrecalentamiento del catalizador se evita 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 y/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.

45 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 hecho funcionar 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.

50 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%.

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. 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.

- 5 En otra forma de realización del procedimiento se puede disponer un aparato tubular de contacto en serie 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. 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 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 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.

Simulaciones:

25 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.

30 La reacción de dióxido de azufre a trióxido de azufre en un catalizador de V₂O₅ se describe mediante la siguiente ecuación cinética simplificada:

$$R = \frac{k_{10} \cdot e^{\left(\frac{-E_A}{RT} + B_0\right)} \cdot p \cdot y_{SO_2}}{\left(y_{SO_2} + k_2 \cdot y_{SO_3}\right)} \cdot \left(1 - \frac{Q_R}{K_p}\right)$$

35 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, pág. 1-11). Para las distintas constantes se usaron los siguientes valores: E_A = 92084 J/mol, B₀ = 15,1 J/mol y k₂ = 0,8.

Como catalizador se usa el catalizador de V₂O₅ sobre un soporte de SiO₂ del tipo O4-110 de la empresa BASF. Para este catalizador se halló el valor k₁₀ = 1,3 E-5 mol/(g de catalizador s bar (1bar= 100kPa)).

40 El tubo individual presentaba un diámetro interior de 60,9 mm y una longitud de 4 m. Está relleno del catalizador de V₂O₅ mezclado con el material de soporte inerte del catalizador como material inerte.

Simulación 1:

45 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 (m³:m³). 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 N₂/s/kg de catalizador, 1,06 g de CO₂/s/kg de catalizador, 0,31 g de SO₂/s/kg de catalizador (4% en vol.) y 0,15 g de O₂/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%.

50 Simulación 1a:

55 En otra primera simulación se relleno 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:

- 5 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:

- 15 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:

- 25 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:

- 30 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:

- 40 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:

- 45 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.

- 50 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:

- 55 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 carcasa 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.

10 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:

Concentración de entrada de SO_2 del 10 a 25%

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

15 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

Proporción del catalizador en el apilamiento de 18 a 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 máxima1) (°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)

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.				

5 Como se representa 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.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la oxidación catalítica continua completa o parcial de un gas de partida que contiene dióxido de azufre y oxígeno en un aparato tubular de contacto, que es un intercambiador de calor vertical formado por varios tubos de camisa doble, que presentan un tubo interior y un tubo exterior, en el que el tubo interior está relleno de un catalizador y el calor se transmite alrededor de este tubo interior, mediante un medio conducido en corriente paralela, en un tubo intermedio del tubo interior y del tubo exterior, **caracterizado porque** alrededor del tubo interior, según la concentración de SO₂ del gas de entrada, se efectúa un suministro o evacuación de calor continuo a través de un circuito intermedio, y el catalizador se mantiene activo con una conducción casi isotérmica del proceso con suministro o evacuación de energía.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la reactividad del catalizador usado se ajusta previamente mezclándolo con un material inerte en una relación cuantitativa de 1:100 a 100:1.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado porque** el gas de partida presenta un contenido en dióxido de azufre del 0,1 al 66% en vol.
- 15 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** en el gas de partida se alimenta aire u oxígeno industrial de tal manera, que la relación entre O₂ y SO₂ referido en partes en volumen en el gas ascienda a entre 0,5 y 1,2.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la evacuación de energía se efectúa con aire y se ajusta un coeficiente de transmisión térmica de 20 a 80 W/m²K entre el tubo interior y el medio de refrigeración.
- 20 6. Dispositivo para la oxidación catalítica continua completa o parcial de un gas de partida que contiene dióxido de azufre y oxígeno, que comprende al menos un aparato tubular de contacto que es 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 catalizador y el calor se transmite alrededor de este tubo interior mediante un medio conducido en corriente paralela, en un tubo intermedio del tubo interior y del tubo exterior, y detrás del aparato tubular de contacto está dispuesto un absorbedor para la separación de SO₃.
- 25 7. Dispositivo según la reivindicación 6, **caracterizado porque** los tubos de reacción presentan un diámetro nominal de 25 mm a 150 mm con una longitud del tubo de 1 a 12 m.
8. Dispositivo según una de las reivindicaciones 6 ó 7, **caracterizado porque** se ha añadido al catalizador un material inerte para optimizar la evacuación de energía.
- 30 9. Dispositivo según una de las reivindicaciones 6 a 8, **caracterizado porque** el calor se transmite alrededor de los tubos de reacción mediante por ejemplo aire como medio de refrigeración y porque la construcción de camisa doble permite obtener un coeficiente de transmisión térmica de 20 a 80 W/m²K entre el tubo interior y el medio de refrigeración.