

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 069**

51 Int. Cl.:

C01B 17/765 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.04.2005 E 05716570 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.02.2015 EP 1742869**

54 Título: **Procedimiento y planta para producir ácido sulfúrico de gases ricos en dióxido de azufre**

30 Prioridad:

05.05.2004 DE 102004022506

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

20.05.2015

73 Titular/es:

**OUTOTEC (FINLAND) OY (100.0%)
Rauhalanpuisto 9
02230 Espoo, FI**

72 Inventor/es:

**DAUM, KARL-HEINZ;
STORCH, HANNES y
RIEDER, JAN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 536 069 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 planta para producir ácido sulfúrico de gases ricos en dióxido de azufre.

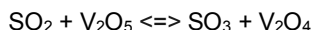
Campo técnico

5 La presente invención está relacionada con un procedimiento para producir ácido sulfúrico, óleum o trióxido de azufre líquido, en el cual un gas de partida que contiene dióxido de azufre reacciona al menos en forma parcial con oxígeno molecular en al menos un contacto con al menos una etapa de contacto para formar trióxido de azufre, y en el cual se introduce el gas producido que contiene trióxido de azufre en un absorbente y se convierte en ácido sulfúrico, y está relacionada con una planta correspondiente.

10 Convencionalmente, la producción de ácido sulfúrico se lleva a cabo mediante el denominado procedimiento de absorción doble que se encuentra descrito en la Enciclopedia de Química Industrial de Ullmann, 5ª edición, Vol. A25, páginas 635 a 700. Para catalizar la oxidación del dióxido de azufre en trióxido de azufre, se usan típicamente catalizadores que contienen pentóxido de vanadio como componente activo con un rango de operación de 380° a 640° C. Si bien se presenta un daño irreversible en el catalizador a temperaturas por encima de 640° C, dicho catalizador es inactivo a temperaturas por debajo de 380° C. Para evitar un daño en el catalizador, se cargan usualmente en el mismo, gases de partida con un contenido de dióxido de azufre de máximo un 13% en volumen, cuando se obtienen temperaturas excesivas en el lecho de catalizador debido a la exotermicidad de la reacción de oxidación, cuando se usan gases de una concentración más alta. El resultado es que antes de ser cargados en el catalizador, se deben diluir en primer lugar los gases de una concentración más alta con aire y/u oxígeno industrial en gran cantidad, y se deben hacer pasar volúmenes de gas correspondientemente grandes a través del catalizador.

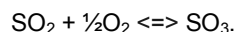
20 En particular cuando se utilizan gases de desecho pirometalúrgicos como gases de partida que contienen dióxido de azufre, los cuales se producen por ejemplo, cuando se calcinan y funden concentrados de níquel y cobre sulfídico y típicamente tienen un contenido de dióxido de azufre de un 20 a un 60% en volumen, es necesario, por consiguiente, un gran factor de dilución. Esto conduce a costes de inversión y operación desproporcionadamente altos de la planta de ácido sulfúrico.

25 Además de la temperatura, la producción de trióxido de azufre se ve decisivamente influenciada por la relación volumétrica de dióxido de azufre y oxígeno en el gas de partida. Las reacciones parciales que se producen durante la oxidación del dióxido de azufre en trióxido de azufre mediante catalizadores convencionales de pentóxido de vanadio pueden ser descritas en una forma simplificada por las siguientes fórmulas:



30
$$\text{V}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{V}_2\text{O}_5$$

que corresponde a una reacción total de



35 De acuerdo con el principio de Le Châtelier, se puede esperar así una producción más alta de trióxido de azufre cuando se aumenta la presión parcial de dióxido de azufre en el gas de partida. Por lo tanto en la práctica se usa una cantidad hiperestequiométrica de oxígeno para la oxidación del dióxido de azufre en trióxido de azufre, en base a la cantidad de SO₂, es decir, una cantidad de O₂ correspondiente a una relación volumétrica de O₂ / SO₂ superior a 0,75, preferiblemente, correspondiente a una relación de 1 a 1,2, que corresponde a una relación volumétrica de SO₂ / O₂ de 1: 1 a 1:0,83. Por lo tanto, los gases de partida que contienen dióxido de azufre, que en general se obtuvieron mediante la combustión del azufre, deben ser posteriormente diluidos con aire u oxígeno industrial en gran cantidad, aparte de la necesidad de ajustar el contenido de dióxido de azufre a un valor inferior a un 13% en volumen, también para ajustar una relación volumétrica favorable de O₂ a SO₂, lo que contribuye a los volúmenes de gas correspondientemente grandes que han de ser pasados a través del catalizador y a los costes de inversión y operación correspondientemente altos de las plantas convencionales de ácido sulfúrico.

45 Para superar estas desventajas, ya se han propuesto procedimientos para producir ácido sulfúrico, en los cuales se pueden suministrar gases de partida con un contenido de dióxido de azufre de más de un 13% en volumen al catalizador.

Algunos de estos procedimientos proporcionan un catalizador alternativo, que puede ser también operado a temperaturas mayores que 640° C (patente internacional WO 99/36175 A 1).

50 La patente alemana DE-OS 20 26 818 describe un procedimiento para la oxidación catalítica del dióxido de azufre en trióxido de azufre en una pluralidad de etapas de contacto con una absorción intermedia del trióxido de azufre formado, en el cual antes de ser introducidos en la primera etapa de contacto, se diluyen los gases de partida con aire de dilución y con trióxido de azufre expulsado de óleum para obtener una concentración de dióxido de azufre de un 10% a un 20% en peso. No obstante, lo que resulta desventajoso en este procedimiento es la cantidad de aparatos involucrados y los gastos técnicos necesarios para la expulsión continua de trióxido de azufre del óleum y la utilización comparativamente baja del dióxido de azufre en la primera etapa de contacto, dado que sólo se hace

recircular trióxido de azufre, pero no los agentes reaccionantes dióxido de azufre y oxígeno.

Para poder procesar los gases de partida con un contenido de dióxido de azufre de un 13% a un 66% en volumen en ácido sulfúrico a un coste bajo mediante el uso de catalizadores convencionales, la patente alemana DE 102 49 782 A1 propone un procedimiento para producir ácido sulfúrico, en el cual de una etapa de contacto aguas arriba de la última etapa de contacto principal se saca una corriente parcial del gas que contiene dióxido de azufre y trióxido de azufre, se mezcla esta corriente parcial con el gas de partida para obtener un gas de contacto con un contenido de dióxido de azufre de más de un 13% en volumen y se hace recircular a la primera etapa de contacto. Sin embargo, como resultado de la dilución del gas de partida, se hacen pasar también volúmenes de gas comparativamente grandes a través del catalizador en este procedimiento.

En la patente de EE.UU. 2.180.727 se da a conocer finalmente un procedimiento para la conversión catalítica del dióxido de azufre en trióxido de azufre con tres etapas de contacto, en el cual se suministra a la primera etapa de contacto un gas de contacto con una concentración máxima de dióxido de azufre de un 16% en volumen, una relación de dióxido de azufre a oxígeno de máximo 2,67: 1 y una temperatura de 412 a 415° C, y después de la conversión catalítica, se mezcla el gas del procedimiento que contiene trióxido de azufre extraído de la primera etapa de contacto con un volumen correspondiente de aire para enfriar y ajustar un contenido de oxígeno hiperestequiométrico, antes de suministrar la mezcla de gas resultante a la segunda etapa de contacto y posteriormente oxidarla en la misma. Se enfría nuevamente el gas que abandona la segunda etapa de contacto y, para ajustar una relación hiperestequiométrica de dióxido de azufre a oxígeno, se mezcla con oxígeno y finalmente se suministra a una tercera etapa de contacto, antes de suministrar el gas que abandona la tercera etapa de contacto a una etapa de absorción para formar ácido sulfúrico. No obstante, este procedimiento está limitado también en lo que concierne a la concentración máxima de dióxido de azufre en el gas de partida suministrado a la primera etapa de contacto, de modo que se deben hacer pasar grandes volúmenes de gas a través de las etapas de contacto individuales. Además, el catalizador de vanadio usado se deteriorará bajo las condiciones de procedimiento escogidas y se volverá inactivo después de un determinado período.

El documento de patente europea EP 0218411 A1 describe la preparación de trióxido de azufre a partir de dióxido de azufre por conversión catalítica. La mezcla de gases que conduce a una primera etapa catalítica comprende más del 25% en volumen de SO₂, en la que la relación molar máxima de dióxido de azufre a oxígeno es 4:1. Esta pequeña relación de dióxido de azufre a oxígeno se genera por adición de oxígeno puro o gas enriquecido en oxígeno a la mezcla de gases aguas arriba de su entrada al convertidor catalítico.

El documento de patente de EE.UU. 3.907.971 describe una planta para la producción de ácido sulfúrico en la que una parte del gas de reciclado pobre en SO₃ que contiene un resto de trióxido de azufre se recicla de la torre de absorción al recipiente de contacto. El gas rico en SO₃ que abandona las fases de contacto es conducido a las siguientes etapas de contacto.

El documento de patente internacional WO 2004/027719 A1 publicado después de la fecha de prioridad de la presente solicitud de patente muestra una recirculación del gas que contiene SO₃ del contacto principal al precontacto.

Descripción de la invención

Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar una producción económica de ácido sulfúrico sobre la base de gases de partida concentrados, en particular proporcionar un procedimiento para producir ácido sulfúrico, en el cual se deben suministrar sólo volúmenes pequeños de gas a la primera etapa de contacto, en base a la cantidad de dióxido de azufre usado.

De acuerdo con la invención, se logra este objetivo mediante un procedimiento y una planta que comprende las características de las reivindicaciones 1 y 17, respectivamente.

Son evidentes realizaciones preferidas de la invención a partir de las reivindicaciones adjuntas.

De acuerdo con la presente invención, se pudo descubrir en forma sorprendente que se puede operar continuamente la oxidación catalítica del dióxido de azufre en trióxido de azufre con un contenido de oxígeno hipoestequiométrico, es decir, una relación volumétrica de SO₂ / O₂ de más de 8:1 o incluso más de 10:1, cuando el gas de partida tiene un contenido de SO₂ de 80 a 99, 99% en volumen. Es posible usar catalizadores normales que contienen pentóxido de vanadio, pudiendo alcanzarse también una producción satisfactoria en una escala industrial sin dañar el catalizador. Debido al contenido de SO₂ comparativamente alto, por un lado, y el contenido de oxígeno comparativamente bajo, por otro lado, se suministran volúmenes considerablemente más pequeños de gas de partida, en base a la cantidad de SO₂, a la primera etapa de contacto en el procedimiento de la invención en comparación con la técnica anterior. Por lo tanto, se reducen en forma considerable los costes de inversión para la planta que se necesita para realizar el procedimiento. En particular, esta cantidad de 50 a 150 litros/ tonelada diaria de gas de partida en comparación con la cantidad convencionalmente requerida de 160 a 250 litros / tonelada diaria de gas de partida requiere una cantidad específica sustancialmente inferior de catalizador. El desplazamiento del equilibrio de la reacción de oxidación como resultado del contenido alto de SO₂ de parte de los productos es compensado por el contenido de oxígeno hipoestequiométrico, en base a la cantidad de SO₂, que desplaza el

equilibrio termodinámico de la reacción de oxidación por parte de los eductos. Ajustando conforme a ello el contenido de SO_2 , por un lado, y la relación volumétrica de SO_2 / O_2 , por el otro lado, se puede ajustar entonces la temperatura en la etapa de contacto a un valor que esté por debajo de la temperatura que produce un daño irreversible al catalizador, en el caso de que se use pentóxido de vanadio a una temperatura de máximo 640°C y, por consiguiente, se puede evitar el sobrecalentamiento del catalizador.

Preferiblemente, el gas de contacto suministrado a la primera etapa de contacto tiene un contenido de dióxido de azufre de 80 a 99,99% en volumen, en particular preferiblemente superior a un 90% en volumen. De esta manera, las cantidades de gas de contacto que han de ser suministradas a la primera etapa de contacto, en base a la cantidad de SO_2 , son particularmente bajas.

Para evitar un daño irreversible del catalizador debido a un sobrecalentamiento, la relación volumétrica de SO_2 a oxígeno del gas de contacto suministrado a la primera etapa de contacto, dependiendo de la cantidad de SO_2 , es mayor que 8:1 y muy preferiblemente, mayor que 10:1.

En principio, se pueden usar todas las mezclas de gases concentradas que contengan dióxido de azufre y oxígeno, que fueron producidas en cualquier forma conocida por los expertos en la materia, por ejemplo, gases correspondientes producidos en plantas pirometalúrgicas, como gases de partida en el procedimiento de la invención. En particular, las mezclas de gases obtenidas mediante la combustión de azufre elemental con oxígeno industrial en gran cantidad, que preferiblemente tiene un contenido de oxígeno de al menos un 95% a un 98% en volumen, preferiblemente, las que tienen un contenido de dióxido de azufre de un 80% a un 99,99% en volumen, un contenido de oxígeno de un 0,01 % a un 10% en volumen, y un contenido de nitrógeno molecular u otros gases inertes de un 0% a máximo un 10% de volumen y preferiblemente en particular, las que tienen un contenido de dióxido de azufre de un 90% a un 95% en volumen, un contenido de oxígeno de un 3% a un 7% en volumen, y un contenido de nitrógeno molecular u otros gases inertes de un 0% a máximo un 5% en volumen, o mezclas de gases de la misma composición, que fueron producidas mediante otros procedimientos, resultaron ser útiles como gases de partida. Se pueden suministrar estas mismas mezclas a la primera etapa de contacto no diluidas o con dilución con aire o, preferiblemente, oxígeno industrial en gran cantidad, para ajustar una relación volumétrica adecuada de SO_2 / O_2 y un contenido de SO_2 adecuado. Una ventaja particular de esta realización consiste en que debido a la ausencia o al bajo contenido de nitrógeno molecular en el gas de contacto, el ácido sulfúrico obtenido con el procedimiento de la invención no contiene impurezas de óxido de nitrógeno (NO_x) o al menos, en comparación con los procedimientos conocidos de acuerdo a la técnica anterior, en los que se usa aire con un contenido de N_2 de aproximadamente un 79% en volumen como gas de combustión, contiene impurezas de óxido de nitrógeno (NO_x) reducidas en un orden de magnitud. Conforme a ello, dependiendo de la pureza del oxígeno industrial en gran cantidad usado para la combustión de azufre y/o del oxígeno industrial en gran cantidad posiblemente usado para diluir el gas de partida que contiene dióxido de azufre, no se produce gas de desecho o a lo más se producen cantidades muy pequeñas de gas de desecho, de modo que las emisiones específicas, en base a la cantidad de ácido sulfúrico formado, son sustancialmente inferiores en comparación con los procedimientos convencionales. Además, no se requiere una torre de secado para secar el aire ambiental para realizar el procedimiento de la invención, si no se usa gas de dilución u oxígeno industrial en gran cantidad como gas de dilución en vez de aire.

En principio, en el procedimiento de la invención se puede usar cualquier catalizador que los expertos en la materia sepan es útil para oxidar dióxido de azufre a trióxido de azufre. Se obtienen buenos resultados en particular con catalizadores convencionales que contienen pentóxido de vanadio. Lo que también se ha usado con bastante éxito son catalizadores que contienen hierro, en particular catalizadores granulares que comprenden un material de soporte poroso, preferiblemente, con un área superficial BET de 100 a $2.000 \text{ m}^2/\text{g}$ y un contenido de SiO_2 de al menos un 90% en peso y un componente activo que contiene un 10% a un 80% en peso de hierro, estando la relación de peso de material de soporte a componente activo en particular preferiblemente en un rango de 1 a 100.

En el caso de los catalizadores que contienen pentóxido de vanadio, por ejemplo, una temperatura de entrada del gas de contacto en la primera etapa de contacto de aproximadamente 450°C , en particular, de aproximadamente 470°C y más preferiblemente, de aproximadamente 500°C , resultó ser particularmente útil. Cuando se usan catalizadores granulares que comprenden un material de soporte poroso de SiO_2 con un componente activo que contiene un 10% a un 80% en peso de hierro, la temperatura de entrada en este catalizador es preferiblemente de aproximadamente 550°C , en particular preferiblemente aproximadamente 520°C y particularmente bastante preferiblemente aproximadamente 540°C .

Preferiblemente, se suministra el gas de contacto a la primera etapa de contacto con una presión de 0,1 a 3 MPa (1 a 30 bar), y en particular preferiblemente, con una presión de 0,3 a 1,2 MPa (3 a 12 bar). De esta manera, por una parte, se reduce la cantidad de gas realmente suministrado a la primera etapa de contacto y, por otra parte, el equilibrio termodinámico de la reacción de oxidación es desplazado por parte del SO_3 debido a la presión elevada. Puesto que la producción de SO_3 depende particularmente de cuatro parámetros, es decir, la temperatura, la presión, la cantidad de SO_2 y la relación de SO_2/O_2 en la primera etapa de contacto, se puede obtener una producción satisfactoria de trióxido de azufre incluso con una relación de SO_2/O_2 particularmente alta debido a la presión elevada. En esta realización, también ha resultado conveniente producir el gas de partida ya bajo la presión escogida, por que, por ejemplo, durante la combustión de azufre elemental, se suministran tanto el azufre líquido como el oxígeno industrial en gran cantidad usado para la combustión y/o el aire de combustión usado a la cámara

de combustión con la presión indicada y se opera la cámara de combustión a esta presión. La ventaja es que la planta de ácido sulfúrico no requiere un soplador de gases para conducir los gases del procedimiento a través de las etapas de contacto y de absorción.

5 Para evitar un daño irreversible del catalizador durante la operación de la primera etapa de contacto, se escoge el contenido de dióxido de azufre, la relación volumétrica de SO_2/O_2 , la presión de entrada y la temperatura de entrada del gas de contacto suministrado a la primera y todas las etapas de contacto subsiguientes de modo que en la etapa de contacto se obtenga una temperatura que esté por debajo de la temperatura que produce un daño al catalizador, pero por encima de la temperatura de operación del catalizador. En el caso de un catalizador que contenga pentóxido de vanadio, el límite superior de la temperatura que se ha de ajustar es de aproximadamente 640°C y el límite inferior es de aproximadamente 380°C .

10 De acuerdo con una primera realización de la presente invención, se proporcionan otras etapas de contacto, preferiblemente, 2 a 4 etapas de contacto más, aguas abajo de la primera etapa de contacto, estando combinadas las etapas de contacto individuales con uno o más, preferiblemente, uno o dos contactos. Aguas abajo de cada contacto, puede estar dispuesto un absorbedor, en el cual el trióxido de azufre sea al menos en forma parcial, preferiblemente, completamente retirado del gas del procedimiento y convertido en ácido sulfúrico, SO_3 líquido u óleum en una forma conocida para los expertos en la materia. Se mezcla con oxígeno el gas del procedimiento que contiene trióxido de azufre que abandona la primera a la penúltima etapa de contacto para ajustar una relación adecuada de SO_2/O_2 y se enfría a una temperatura de entrada adecuada para la siguiente etapa de contacto, antes de ser suministrado a la etapa de contacto respectivamente subsiguiente para su oxidación adicional. Se puede lograr el ajuste de la temperatura de entrada necesaria en la etapa de contacto respectivamente subsiguiente agregando conforme a ello gas que contiene oxígeno atemperado, por ejemplo O_2 licuado y/o mediante un intercambiador de calor. Es principalmente necesario operar también la segunda etapa de contacto y/o las etapas de contacto subsiguientes con un gas de contacto con un contenido de oxígeno hipoestequiométrico, en base al contenido de SO_2 . El gas de procedimiento que abandona la última etapa de contacto es suministrado a un absorbedor, en el cual se elimina el trióxido de azufre del gas del procedimiento formando ácido sulfúrico, SO_3 líquido u óleum, y, si es necesario, se puede eliminar el gas de desecho resultante a través de una chimenea, por ejemplo, después de un post-tratamiento químico en una planta de lavado de gases operada, por ejemplo, con peróxido de hidrógeno, o se puede suministrar a un tratamiento posterior en la planta de ácido sulfúrico.

20 De acuerdo con una segunda realización de la presente invención, se prevé asimismo que aguas abajo de la primera etapa de contacto, estén dispuestas otras etapas de contacto, preferiblemente, 2 a 4 etapas de contacto, que estén preferiblemente combinadas con uno o dos contactos, pero que se saque una corriente parcial del gas de contacto que abandona la primera etapa de contacto y/o una o más de las etapas de contacto subsiguientes y se mezcle esta corriente parcial o estas corrientes parciales con el gas de partida antes de que el mismo entre en la primera etapa de contacto. De este modo, se pueden ajustar el contenido de dióxido de azufre y la relación de SO_2/O_2 del gas de partida a un valor adecuado para la primera etapa de contacto. Por otro lado, esto deriva en una mejor utilización de la energía, dado que se utiliza la recirculación de la energía térmica del gas del procedimiento recirculado, parcialmente convertido y caliente, para precalentar los gases de partida. Como resultado, este procedimiento requiere intercambiadores de calor correspondientemente más pequeños. No obstante, de acuerdo a la invención, se hacen recircular sólo aquellas cantidades de gas del procedimiento que proporcionan un gas de contacto suministrado a la primera etapa de contacto con un contenido de dióxido de azufre de más de un 16% en volumen y con una relación volumétrica de dióxido de azufre a oxígeno mayor que 2,67:1.

30 Como alternativa, también es posible sacar y hacer recircular la corriente parcial o las corrientes parciales no directamente en la salida de las etapas de contacto respectivas, sino que solamente después de las etapas de absorción intermedias o finales, de modo que menos trióxido de azufre, que desplaza el equilibrio termodinámico de la reacción de oxidación en la parte de los eductos, sea introducido en el gas de contacto que ha de ser suministrado a la primera etapa de contacto.

35 Además, en vez de hacer recircular la corriente parcial al gas que ha de ser suministrado a la primera etapa de contacto, se puede suministrar también dicha corriente parcial sacada de una etapa de contacto y/o del primer absorbedor intermedio al gas (aire o, preferiblemente, oxígeno industrial en gran cantidad) usado para la combustión del azufre para producir el gas de partida que contiene dióxido de azufre y/o directamente al quemador de azufre. Como los expertos en la materia lo reconocerán, naturalmente se puede también combinar las alternativas antes mencionadas en cualquier forma, por ejemplo, para suministrar una parte de la corriente parcial al gas que ha de ser suministrado a la primera etapa de contacto y la otra parte de la corriente parcial al gas usado para la combustión del azufre elemental.

40 Finalmente, de acuerdo con una tercera realización de la presente invención, se puede operar el procedimiento con sólo un contacto, que preferiblemente está compuesto por 1 a 3 etapas de contacto, donde en forma preferible, se saca al menos parte del gas del procedimiento que abandona el contacto y/o el absorbedor aguas abajo del contacto y se hace recircular al gas de partida que ha de ser suministrado a la primera etapa de contacto y/o al gas de combustión que ha de ser suministrado a la combustión del azufre y/o directamente en el quemador de azufre.

45 Preferiblemente, la corriente parcial o las corrientes parciales de acuerdo a la segunda y tercera realización de la

invención, que fue /fueron mezcladas con el gas de partida antes de la entrada del mismo en la primera etapa de contacto, está / están dimensionada(s) de modo que el gas de contacto suministrado a la primera etapa de contacto esté compuesto por un 90% a un 95% en volumen de dióxido de azufre, un 3 a 7% en volumen de oxígeno, un 0,01 a un 5% en volumen de trióxido de azufre y un 0% a máximo un 5% en volumen de nitrógeno u otro gas inerte.

- 5 Además, la presente invención está relacionada con una planta para producir ácido sulfúrico, SO_3 líquido u óleum a partir de gases ricos en dióxido de azufre, que se pueden usar en particular para realizar el procedimiento de la invención.

De acuerdo con la invención, la planta incluye al menos un contacto con al menos una etapa de contacto para hacer reaccionar un gas de partida que contiene SO_2 con oxígeno para obtener SO_3 , y al menos un absorbedor, estando conectada la región de entrada de la primera etapa de contacto con la región de salida de una o más etapas de contacto y con la región de salida de uno o más absorbedores a través de uno o más conductos de recirculación.

Preferiblemente, el al menos un conducto de recirculación conduce desde la región de salida del primer contacto a la región de entrada de la primera etapa de contacto.

De acuerdo con un desarrollo de la invención, se propone que la planta incluya 3 a 5 etapas de contacto, que en particular preferiblemente estén combinadas en uno o dos contactos. En principio, las etapas de contacto individuales pueden incluir cualquier material catalizador conocido por los expertos en la materia para este propósito. Sin embargo, se proporcionan preferiblemente catalizadores convencionales, por ejemplo, catalizadores a base de pentóxido de vanadio con o sin adición de cesio, o a base de otros óxidos de metal tales como óxido de hierro.

De acuerdo con una realización particular de la presente invención, la planta incluye en forma adicional un quemador de azufre con una cámara de combustión para la combustión de azufre elemental con oxígeno industrial en gran cantidad o aire, estando conectado el quemador de azufre y/o la región de entrada de la cámara de combustión con la región de salida de una o más etapas de contacto y/o con la región de salida de uno o más absorbedores.

Posteriormente, se explicará la invención en forma detallada con referencia a las realizaciones y el dibujo. Todas las características descritas y/o ilustradas en las Figuras forman el asunto de la invención, en forma independiente de su inclusión en las reivindicaciones o su referencia a lo antes señalado.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra un diagrama de procedimiento de un procedimiento y una planta de acuerdo con la técnica anterior;

la Figura 2 muestra un diagrama de procedimiento de un procedimiento y una planta de acuerdo con la técnica anterior;

la Figura 3 muestra un diagrama de procedimiento de un procedimiento y una planta de acuerdo con una primera realización de la presente invención;

la Figura 4 muestra un diagrama de procedimiento de un procedimiento y una planta de acuerdo con una segunda realización de la presente invención;

la Figura 5 muestra un diagrama de procedimiento de un procedimiento y una planta de acuerdo con una tercera realización de la presente invención.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

La planta convencional según se muestra en la Fig. 1 para producir ácido sulfúrico de acuerdo con la técnica anterior, según se describe por ejemplo, en la Enciclopedia de Química Industrial de Ullmann, comprende un quemador 1 de azufre, dos contactos 2, 3, un absorbedor 4 intermedio y un absorbedor 5 final. Mientras el primer contacto 2 (contacto primario) incluye tres etapas de contacto (capas de catalizador) 6_1 a 6_3 , cada una de las cuales tiene un catalizador a base de pentóxido de vanadio, el segundo contacto 3 (contacto secundario) incluye dos etapas de contacto 6_4 , 6_5 . Entre las etapas de contacto individuales 6_1 a 6_5 , está dispuesto entre cada una un enfriador intermedio (no mostrado), en el cual el gas del procedimiento que abandona la etapa de contacto precedente 6_1 a 6_4 es enfriado a una temperatura adecuada para la entrada a la etapa de contacto respectivamente siguiente 6_2 a 6_5 .

En el quemador 1 de azufre, se produce gas de partida con menos de un 13% en volumen, usualmente con un 10% a un 12% en volumen de dióxido de azufre y con una relación volumétrica de SO_2 / O_2 de aproximadamente 1:1 1:0,83 mediante la combustión del azufre elemental con el aire. Para este propósito, se suministra en forma continua azufre elemental, generalmente en forma líquida con una temperatura de 140 a 150° C, al quemador 1 de azufre a través de un conducto 7 de suministro, y se suministra aire que ha sido posiblemente secado por adelantado en una torre de secado (no mostrado) a través de un conducto 8 de suministro, donde el contenido de oxígeno hiperestequiométrico en el gas de partida resultante es controlado por la cantidad de aire introducido en el quemador de azufre y/o ajustado mediante la adición subsiguiente de aire de dilución. A través del conducto 9, se hace pasar el gas de partida por un intercambiador de calor (no mostrado), en el cual se precalienta el mismo a la temperatura de

5 entrada de la primera etapa de contacto 6_1 y se suministra posteriormente a la primera etapa de contacto 6_1 , antes de que se haga pasar la mezcla de gas en forma secuencial por las tres etapas de contacto 6_1 a 6_3 del primer contacto 2 para la oxidación. El gas que abandona el primer contacto 2 es suministrado al absorbedor 4 intermedio a través del conducto 10 y es puesto en contacto con ácido sulfúrico acuoso, siendo absorbida una parte grande del trióxido de azufre formado en el primer contacto por la formación de ácido sulfúrico. Posteriormente, el gas restante es suministrado al segundo contacto 3 a través del conducto 11 y es hecho pasar en forma secuencial por sus dos etapas de contacto 6_4 y 6_5 . El gas que abandona el segundo contacto 3 es suministrado a través del conducto 12 al absorbedor final 5, en el cual el trióxido de azufre formado se convierte en ácido sulfúrico. Mientras el gas de desecho es liberado desde la planta a través de la chimenea 13, se combina el ácido sulfúrico producido en el absorbedor 4 intermedio y en el absorbedor 5 final y se libera desde la planta como un flujo de masa único a través del conducto 14 de descarga de producto.

15 Como se puede extraer de la Figura 2, la planta comprende los componentes del aparato convencional descrito anteriormente, los cuales para una mayor simplicidad se proporcionan con los mismos números de referencia y, además, incluye una pluralidad de conductos 8, 15, 16 de suministro para el oxígeno industrial en gran cantidad, que conducen al quemador 1 de azufre, el conducto 9 de suministro de gas y los conductos de gas proporcionados entre las etapas 6_1 y 6_2 de contacto así como también 6_2 y 6_3 , respectivamente.

20 En el procedimiento de la invención, en contraste con la técnica anterior, se suministra a la primera etapa de contacto un gas de contacto con un contenido de dióxido de azufre $\geq 80\%$ en volumen y con una relación volumétrica de dióxido de azufre a oxígeno mayor que 8:1. En el procedimiento realizado según se muestra en la Fig. 2, se introduce en forma continua este gas de contacto que se produce en ese azufre elemental en el quemador 1 de azufre a través de un conducto 7 de suministro, y se introduce oxígeno industrial en gran cantidad como gas de combustión a través de los conductos 16 y 8 de suministro. Mediante el ajuste de la cantidad de oxígeno industrial en gran cantidad suministrado al quemador 1 de azufre por unidad de tiempo, en base a la cantidad de azufre elemental, se puede ajustar el contenido de dióxido de azufre del gas resultante al valor deseado, que es mayor que un 80% de volumen, y en particular preferiblemente, mayor que un 90% en volumen.

30 Se saca el gas sumamente concentrado producido del quemador 1 de azufre a través del conducto 9, y posiblemente se ajusta su contenido de oxígeno, en base al contenido de dióxido de azufre, a un valor deseado mediante oxígeno industrial en gran cantidad suministrado a través del conducto 15, preferiblemente, a una relación volumétrica de dióxido de azufre a oxígeno de 8:1 y muy preferiblemente mayor que 10:1. Posteriormente, se hace pasar la mezcla de gas producida de esta manera a través de un intercambiador de calor (no mostrado), en el cual se calienta dicha mezcla a la temperatura de entrada adecuada de la primera etapa de contacto 6_1 , en el caso de un catalizador que comprende pentóxido de vanadio, preferiblemente a aproximadamente 450°C y en particular preferiblemente, a aproximadamente 470°C , y se suministra a la primera etapa de contacto 6_1 . Para evitar dañar el catalizador en el caso de una operación continua de la planta, se escoge el contenido de dióxido de azufre, la relación volumétrica de SO_2 / O_2 , la presión de entrada y la temperatura de entrada del gas de contacto suministrado a la primera etapa de contacto 6_1 y a las etapas de contacto subsiguientes 6_2 a 6_5 de modo que en la respectiva etapa de contacto, se obtenga una temperatura que esté por debajo de la temperatura que produce un daño en el catalizador, pero por encima de la temperatura de operación del catalizador.

40 Al enfriar, se mezcla el gas del procedimiento sacado de la primera etapa de contacto 6_1 con oxígeno industrial en gran cantidad suministrado a través del conducto 16 para ajustar una relación volumétrica de SO_2 / O_2 adecuada para la segunda etapa de contacto 6_2 , que, dependiendo del contenido de SO_2 del gas del procedimiento, puede corresponder a un contenido de oxígeno hipostequiométrico o hiperestequiométrico, y posiblemente se suministra a un enfriador intermedio, dependiendo la relación volumétrica óptima en particular del contenido de SO_2 del gas del procedimiento y de la presión de entrada y de la temperatura de entrada de la segunda etapa de contacto 6_2 .

45 Debido al contenido de SO_2 comparativamente alto, por un lado, y el contenido de oxígeno comparativamente bajo, en base al contenido de SO_2 , por otro lado, se suministran volúmenes considerablemente más pequeños de gas de partida, en base a la cantidad de SO_2 , a la primera etapa de contacto en este procedimiento en comparación con los procedimientos conocidos de la técnica anterior, lo que en general da como resultado costes de inversión considerablemente más bajos en comparación con los procedimientos convencionales. En particular, como resultado de esto, se requiere una cantidad específica significativamente más baja de catalizador.

55 En contraste con el aparato mostrado en la Fig. 2, la planta ilustrada en la Fig. 3 incluye una pluralidad de conductos 15, 17, 18 de recirculación, de los cuales dos conductos 17 de recirculación conducen cada uno desde la salida de la tercera etapa de contacto 6_3 y la salida de la quinta etapa de contacto 6_5 al conducto de gas 9 que conduce a la primera etapa de contacto 6_1 , y de los cuales dos conductos 18 de recirculación conducen cada uno desde la salida del absorbedor 4 intermedio y la salida del absorbedor 5 final al quemador 1 de azufre, y a través de cada uno de los cuales se hace recircular una corriente parcial del gas del procedimiento. Además, a través del conducto 15 de recirculación que conduce desde la salida del quemador 1 de azufre al conducto 18 de gas, se hace recircular una corriente parcial del gas de partida que contiene SO_2 hacia el quemador 1 de azufre.

60 Mediante la recirculación de los gases del procedimiento, se logra una mejor utilización de la energía en comparación con los procedimientos convencionales, ya que de ese modo se utiliza la energía térmica de los gases

del procedimiento recirculados, parcialmente convertidos y calientes, para precalentar los gases de partida y/o el quemador 1 de azufre, de modo que se debe suministrar externamente sólo una cantidad correspondientemente más pequeña de energía térmica. Aparte de esto, la recirculación de las corrientes parciales de gas del procedimiento sacadas de la salida de los dos contactos 2, 3, que aparte de SO₂ y O₂ contienen también SO₃, logra una variabilidad más grande en términos de control del procedimiento. Esto está conectado con el hecho de que el SO₃ desplaza el equilibrio termodinámico de la reacción de oxidación sobre la parte de los productos, de modo que en esta realización, se dispone de un total de cinco parámetros, es decir, la temperatura de entrada, la presión de entrada, y los contenidos de SO₂, O₂ y SO₃, para controlar la temperatura en la primera etapa de contacto 6₁. Finalmente, la recirculación de los gases del procedimiento contribuye también a una mayor producción. Sin embargo, de acuerdo con la invención, se hacen recirculan sólo aquellas cantidades de gas del procedimiento que proporcionan un gas de contacto suministrado a la primera etapa de contacto con un contenido de dióxido de azufre ≥80% en volumen y con una relación volumétrica de dióxido de azufre a oxígeno mayor que 6:1.

En contraste con el aparato mostrado en la Fig. 3, la planta ilustrada en la Fig. 4 incluye sólo un contacto 2, que está compuesto por las tres etapas de contacto 6₁ a 6₃, así como un absorbedor 5. Además, esta realización incluye sólo un conducto 19 de recirculación que se extiende desde la salida del absorbedor 5, que a través del conducto 18' parcial conduce al conducto 9 de entrada para la primera etapa de contacto 6₁ y a través del conducto 18" parcial al quemador 1 de azufre. Debido al único contacto 2, la planta es correspondientemente compacta y económica. Mediante un grado de recirculación correspondientemente alto, se puede lograr una producción de no obstante aproximadamente un 100%, incluso con el uso de gases de partida sumamente concentrados, en base a la cantidad de SO₂, por ejemplo, los gases con un contenido de SO₂ mayor que un 90% en volumen.

El diagrama del procedimiento mostrado en la Fig. 5 difiere del mostrado en la Fig. 4 en el sentido de que, aparte de un conducto 18 de recirculación que conduce de la salida del absorbedor 5 hacia el quemador 1 de azufre, están dispuestos tres conductos 17 de recirculación que se extienden desde la salida de las etapas de contacto individuales 6₁ a 6₃, que convergen en un conductor colector y conducen al conducto 9 de entrada. Proporcionando un conducto 17 de recirculación después de cada etapa de contacto 6₁ a 6₃, se logra una variabilidad incluso mayor del procedimiento en términos de control del procedimiento.

Lista de números de referencia:

- 1 quemador de azufre
- 2 primer contacto (contacto primario)
- 30 3 segundo contacto (contacto secundario)
- 4 absorbedor intermedio
- 5 absorbedor final
- 6 etapa de contacto
- 7 conducto de suministro de azufre
- 35 8 conducto de suministro para el gas de combustión
- 9 conducto de suministro al primer contacto
- 10 conducto de gas al absorbedor intermedio
- 11 conducto de suministro al segundo contacto
- 12 conducto al absorbedor final
- 40 13 chimenea
- 14 conducto de descarga de producto
- 15 conducto de derivación
- 16 conducto de suministro para oxígeno industrial en gran cantidad
- 17 conducto de recirculación
- 45 18 conducto de recirculación

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir ácido sulfúrico, óleum o trióxido de azufre líquido, en el cual un gas de partida que contiene dióxido de azufre reacciona al menos en forma parcial con oxígeno molecular en al menos un contacto (2, 3) con, al menos una etapa de contacto (6₁) para formar trióxido de azufre, y en el cual se introduce el gas que contiene trióxido de azufre producido en un absorbedor (4, 5) y se convierte allí en ácido sulfúrico, **caracterizado por que** se suministra a la primera etapa de contacto (6₁) un gas de contacto con un contenido de dióxido de azufre de 80 a 99,99% en volumen y con un contenido de 0,01 a 10% en volumen y con una relación volumétrica de dióxido de azufre a oxígeno mayor que 8:1.
2. El procedimiento según se reivindica en la reivindicación 1, **caracterizado por que** el gas de contacto suministrado a la primera etapa de contacto (6₁) tiene un contenido de dióxido de azufre mayor que un 90% en volumen.
3. El procedimiento según se reivindica en la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado por que** la relación volumétrica de dióxido de azufre a oxígeno del gas de contacto suministrado a la primera etapa de contacto (6₁) es mayor que 10:1.
4. El procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** el gas de contacto suministrado a la primera etapa de contacto (6₁) está compuesto por un 90% a un 95% en volumen de dióxido de azufre, un 3% a un 7% en volumen de oxígeno y un 0% a máximo un 5% en volumen de nitrógeno u otro gas inerte.
5. El procedimiento según se reivindica en la reivindicación 4, **caracterizado por que** se produce el gas de contacto mediante la combustión de azufre elemental con oxígeno industrial en gran cantidad.
6. El procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la primera etapa de contacto (6₁) incluye un catalizador que comprende pentóxido de vanadio.
7. El procedimiento según se reivindica en la reivindicación 6, **caracterizado por que** se suministra el gas de contacto a la primera etapa de contacto (6₁), que incluye un catalizador que comprende pentóxido de vanadio, con una temperatura de al menos 450° C, y en particular preferiblemente, de al menos 470° C.
8. El procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** se suministra el gas de contacto a la primera etapa de contacto (6₁) con una presión de 0,1 a 3,0 MPa (1 a 30 bar), y en particular preferiblemente, de 0,3 a 1,2 MPa (3 a 12 bar).
9. El procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** se escoge el contenido de dióxido de azufre, la relación volumétrica de SO₂/O₂, la presión de entrada y la temperatura de entrada del gas de contacto suministrado a la primera etapa de contacto (6₁) de modo que en la etapa de contacto (6₁) se obtenga una temperatura que esté por debajo de la temperatura que producirá un daño al catalizador, pero por encima de la temperatura de operación del catalizador.
10. El procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** aguas abajo de la primera etapa de contacto (6₁), se proporcionan 2 a 4 etapas de contacto más (6₂, 6₃, 6₄, 6₅), que preferiblemente están combinadas con uno o dos contactos (2, 3).
11. El procedimiento según se reivindica en la reivindicación 10, **caracterizado por que** se mezcla el gas del procedimiento que abandona la primera a la penúltima etapa de contacto (6₁, 6₂, 6₃, 6₄) con oxígeno, posiblemente al pasar a través de un absorbedor intermedio (4), se ajusta a una temperatura de entrada adecuada para la siguiente etapa de contacto (6₂, 6₃, 6₄, 6₅), y se suministra a la etapa de contacto respectivamente siguiente (6₂, 6₃, 6₄, 6₅).
12. El procedimiento según se reivindica en la reivindicación 10 u 11, **caracterizado por que** se suministra el gas del procedimiento que abandona la última etapa de contacto (6₅) a un absorbedor (5).
13. El procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, **caracterizado por que** del gas del procedimiento que abandona la primera etapa de contacto (6₁) y/o de uno o más de los gases del procedimiento que abandonan la segunda a la última etapa de contacto (6₂, 6₃, 6₄, 6₅) se saca al menos una corriente parcial, y se mezcla esta corriente parcial con el gas de partida antes de que el mismo entre en la primera etapa de contacto (6₁) y/o con el gas de combustión usado para la combustión de azufre elemental para producir el gas de partida que contiene dióxido de azufre y/o se suministra directamente al quemador (1) de azufre.
14. El procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, **caracterizado por que** del gas del procedimiento que abandona el absorbedor (4) intermedio y/o el absorbedor (5) final se saca al menos una corriente parcial, y se mezcla esta corriente parcial con el gas de partida antes de que el mismo entre en la primera etapa de contacto (6₁) y/o con el gas de combustión usado para la combustión de azufre elemental para producir el gas de partida que contiene dióxido de azufre y/o se suministra directamente al quemador (1) de azufre.

- 5 15. El procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** se proporciona sólo un contacto (2) con un absorbedor (5) aguas abajo, del gas del procedimiento que abandona una etapa de contacto (6₁, 6₂, 6₃) se saca una corriente parcial antes y/o después de la etapa (5) de absorción y se mezcla esta corriente parcial con el gas de partida antes de que el mismo entre en la primera etapa de contacto (6₁) y/o con el gas de combustión usado para la combustión de azufre elemental para producir el gas de partida que contiene dióxido de azufre y/o se suministra directamente al quemador (1) de azufre.
- 10 16. El procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15, **caracterizado por que** el gas de contacto suministrado a la primera etapa de contacto (6₁) está compuesto por un 90% a un 95% en volumen de dióxido de azufre, un 3% a un 7% en volumen de oxígeno, un 0,01 % a un 5% en volumen de trióxido de azufre y un 0% a máximo un 5% en volumen de nitrógeno u otro gas inerte.
- 15 17. Una planta para producir ácido sulfúrico, óleum o trióxido de azufre líquido, en particular para realizar un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, con al menos un contacto (2, 3) que comprende al menos una etapa de contacto (6₁) para hacer reaccionar un gas de partida que contiene dióxido de azufre con oxígeno para obtener trióxido de azufre, y al menos un absorbedor (5), **caracterizada por que** la región de entrada de la primera etapa de contacto (6₁) está conectada con la región de salida de una o más etapas de contacto (6₁, 6₂, 6₃, 6₄, 6₅) y/o con la región de salida de uno o más absorbedores (4, 5) a través de uno o más conductos de recirculación (17, 18) y que un quemador (1) de azufre con una cámara de combustión para la combustión de azufre elemental con oxígeno industrial en gran cantidad o aire está conectado con la región externa de una o más etapas de contacto (6₁, 6₂, 6₃, 6₄, 6₅) y/o con la región de salida de uno o más absorbedores (4, 5).
- 20 18. La planta según se reivindica en la reivindicación 17, **caracterizada por que** al menos un conducto (17, 18) de recirculación conduce de la región de salida del primer contacto (2) a la región de entrada de la primera etapa de contacto (6₁).
19. La planta según se reivindica en la reivindicación 17 ó 18, **caracterizada por que** la misma incluye 3 a 5 etapas de contacto (6₁, 6₂, 6₃, 6₄, 6₅), preferiblemente combinadas en uno o dos contactos (2, 3).

Fig.1

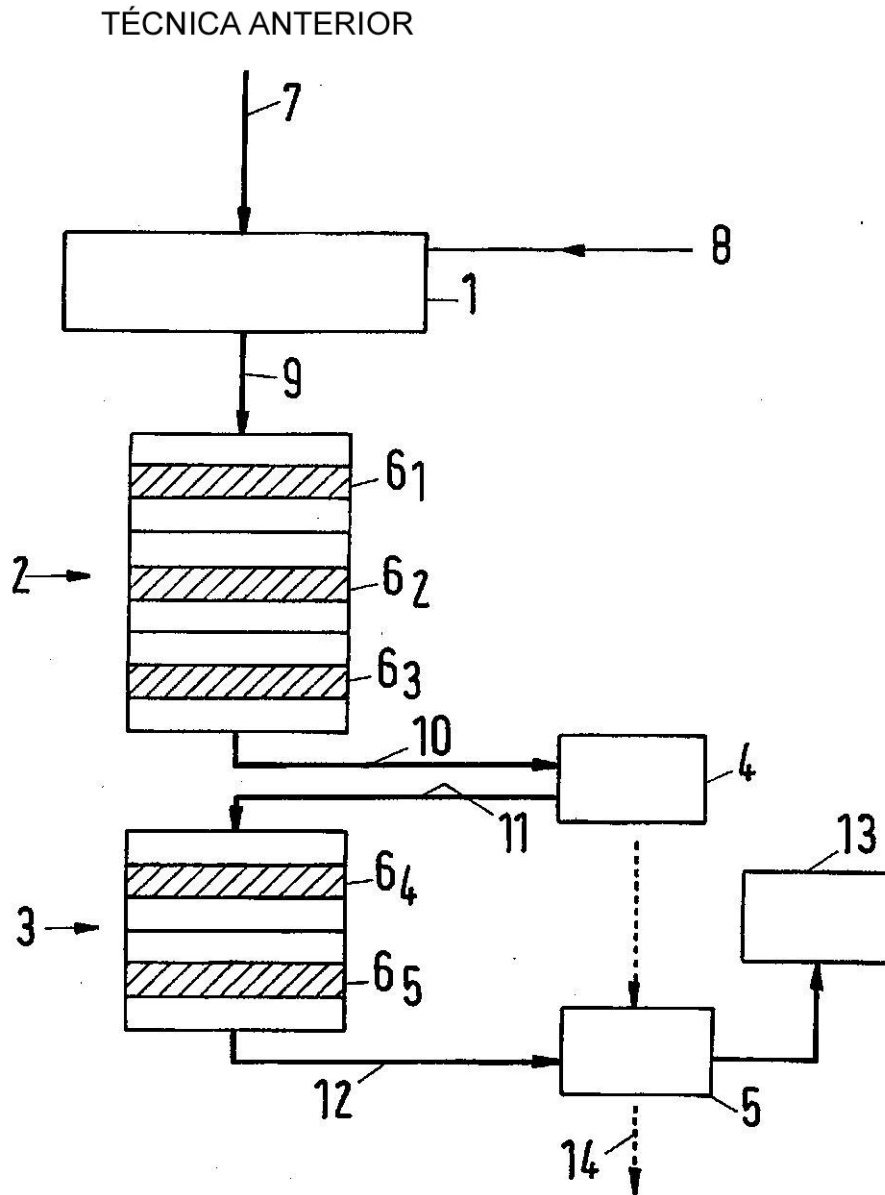


Fig.2

TÉCNICA ANTERIOR

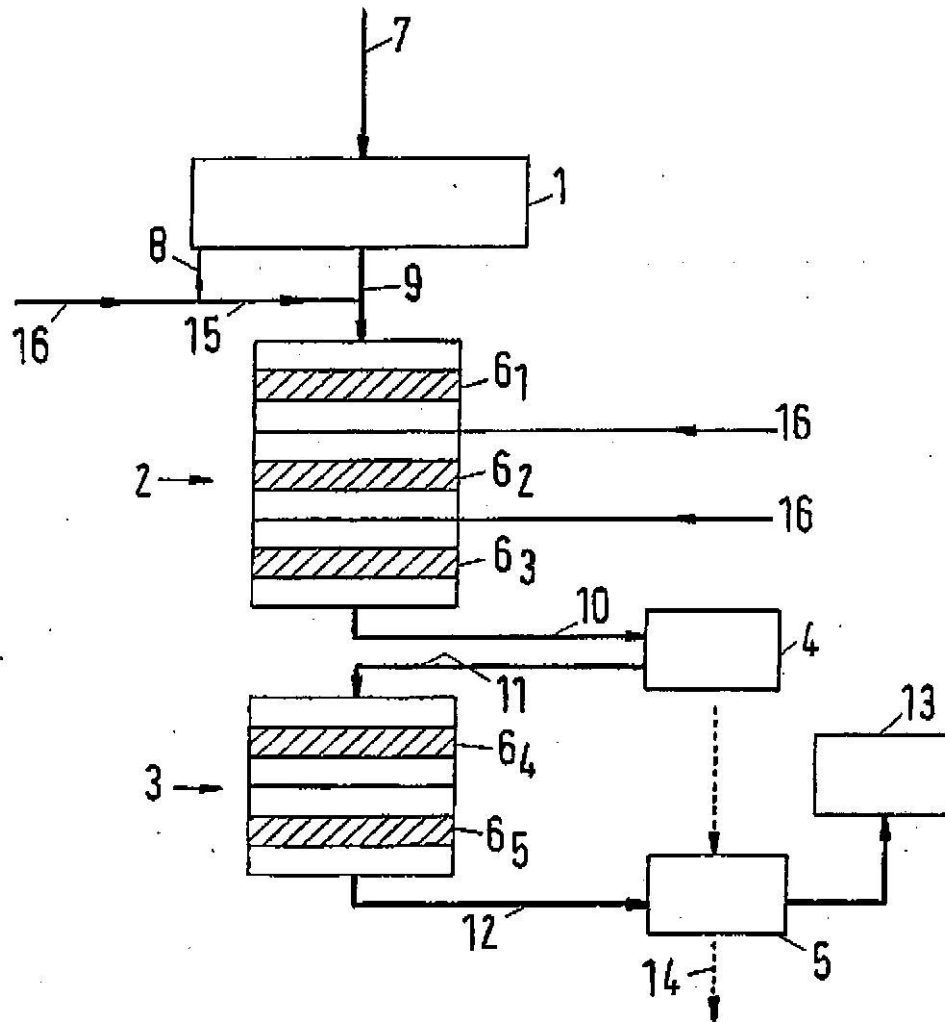


Fig.3

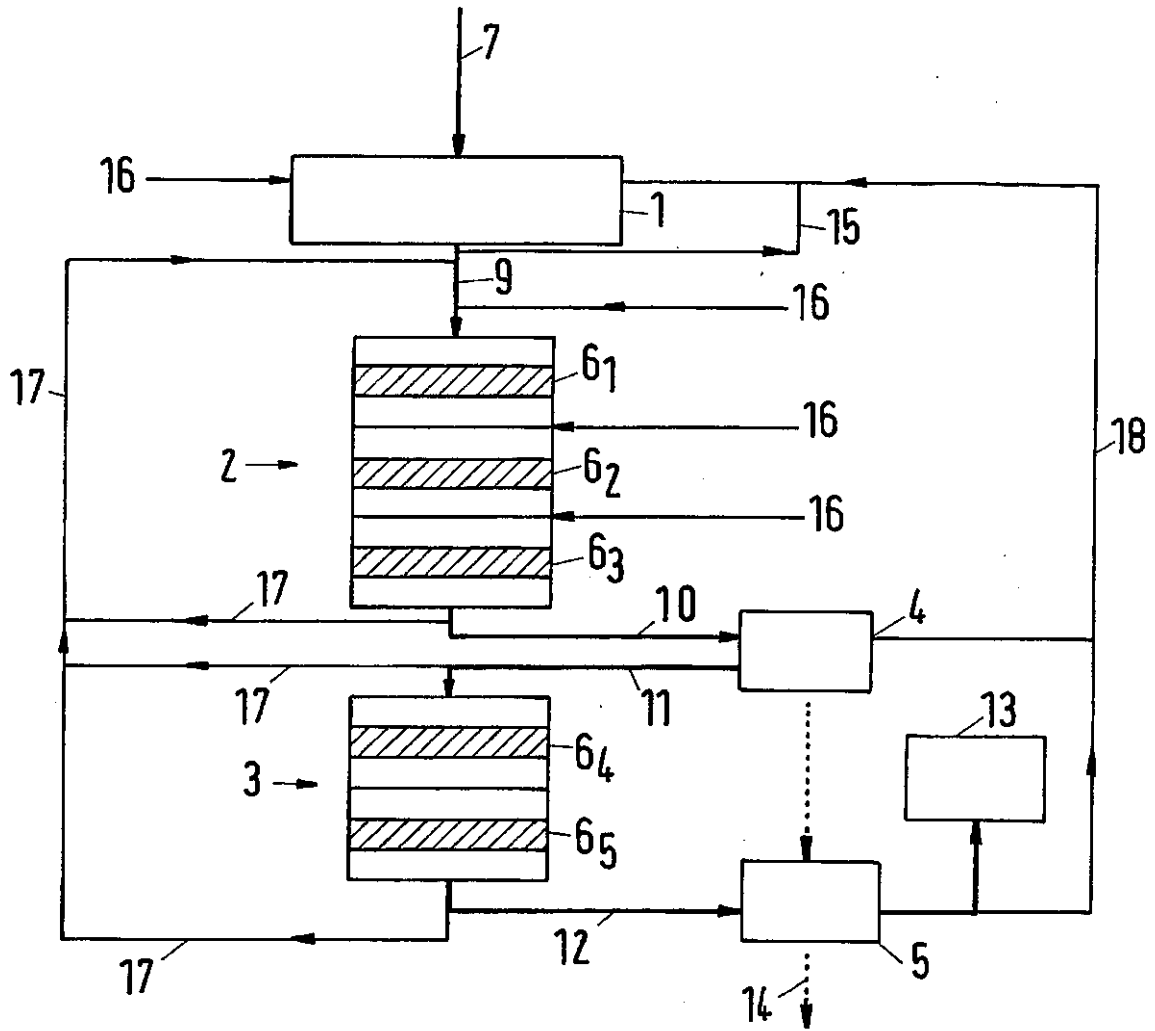


Fig.4

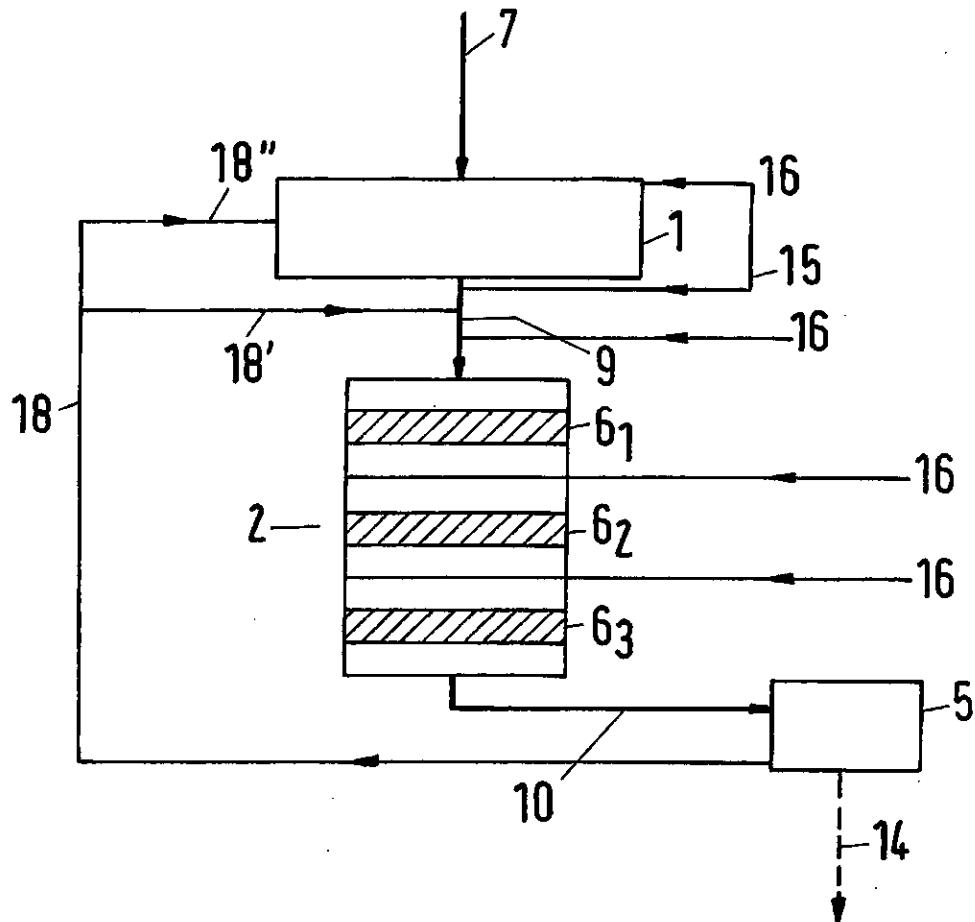


Fig.5

