

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 635**

51 Int. Cl.:

**B01D 53/86** (2006.01)  
**C01B 17/74** (2006.01)  
**C01B 17/765** (2006.01)  
**C01B 17/80** (2006.01)  
**C01B 17/90** (2006.01)  
**C01B 17/76** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.09.2012 E 12762630 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.03.2016 EP 2760566**

54 Título: **Producción de ácido sulfúrico con reciclaje de gas desulfurado**

30 Prioridad:

**29.09.2011 WO PCT/EP2011/004860**

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

**03.05.2016**

73 Titular/es:

**HALDOR TOPSØE A/S (100.0%)**  
**Haldor Topsøes Allé 1**  
**2800 Kgs. Lyngby, DK**

72 Inventor/es:

**LYKKE, MADS**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 568 635 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

Producción de ácido sulfúrico con reciclaje de gas desulfurado

5 La presente invención se refiere a un método para la producción de ácido sulfúrico por desulfuración de un gas de proceso rico en  $\text{SO}_2$ , incluyendo gases de alimentación procedentes de la combustión de una fuente de azufre tales como  $\text{H}_2\text{S}$ , azufre y ácido gastado y los gases de combustión procedentes de plantas de combustión. Más específicamente, se refiere a un procedimiento con reducidos requerimientos de equipo que implica el reciclaje del gas de proceso desulfurado.

10 El ácido sulfúrico puede ser producido a partir de gases que contienen óxidos de azufre. Uno de estos procedimientos se basa en la oxidación de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  en presencia de vapor de agua, seguido de la condensación para dar  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y se vende bajo el nombre comercial WSA (el Wet gas Sulphuric Acid) por la compañía Haldor Topsøe A/S de Dinamarca. La fuente de azufre puede ser un gas de escape con alto contenido en azufre, o más típicamente, un gas producido por la combustión de una fuente rica en azufre tal como azufre elemental o sulfuro de hidrógeno.

15 Con el aumento de la preocupación medioambiental, las regulaciones de las emisiones de óxido de azufre a concentraciones muy bajas ha conducido al desarrollo de dos plantas de proceso de WSA configurados en serie tal como se describe en el documento WO 2008/064698, de ahí el nombre comercial WSA-DC para la doble condensación.

20 El proceso WSA opera con concentraciones de agua en el gas de proceso próximas a o por encima de concentraciones estequiométricas con respecto a la hidratación de  $\text{SO}_3$ . Por lo tanto, la capacidad de controlar la condensación de ácido sulfúrico es crítica, dado que el ácido sulfúrico es muy corrosivo. La condensación de ácido sulfúrico se produce si la temperatura del gas está por debajo del punto de rocío del ácido sulfúrico, que es una función de las presiones parciales de ácido sulfúrico y agua. Las condiciones en el proceso WSA aguas abajo de la oxidación catalítica se eligen típicamente para obtener un punto de rocío dado de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , de manera que la condensación de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sólo se produce dentro de la unidad de condensación. Con concentraciones de  $\text{SO}_3$  en el gas de proceso oxidado por encima de aproximadamente 5% en volumen esto requiere típicamente la dilución del gas de proceso oxidado, que se proporciona mediante la adición de aire en exceso, en comparación con los requisitos estequiométricos para la oxidación de compuestos de azufre en trióxido de azufre. Este aire en exceso dará lugar a un exceso de flujo del gas de proceso y, por lo tanto, a un costo extra y una recuperación de calor reducida.

30 El coste del material y el coste operativo del proceso de desulfuración se incrementan con el aumento del flujo molar total en la planta. Por lo tanto, es deseable identificar formas de reducir este flujo. Además de ello, la cantidad de calor recuperado en la planta de desulfuración es también un factor económico importante para la planta.

35 Para la oxidación catalítica de  $\text{SO}_2$  se requiere que la temperatura del gas de proceso sea de al menos  $370^\circ\text{C}$  en la entrada al convertidor de  $\text{SO}_2$ . Esto se puede obtener, p. ej., atemperando el gas de proceso aguas arriba del reactor catalítico en el que el  $\text{SO}_2$  se oxida a  $\text{SO}_3$ . La reacción exotérmica requiere típicamente temperaturas por encima de  $370$  a  $390^\circ\text{C}$  para la activación, pero, por otro lado, temperaturas por encima de esto empujan el equilibrio entre  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$  hacia  $\text{SO}_2$ , de tal manera que se forma menos ácido sulfúrico.

40 Aguas abajo del reactor catalítico. el gas rico en  $\text{SO}_3$  se enfría a  $230$ - $310^\circ\text{C}$  y el  $\text{SO}_3$  es hidratado para formar vapor de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en o aguas arriba de un condensador en el que el vapor de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y la mayor parte del  $\text{SO}_3$  se condensa selectivamente como ácido sulfúrico concentrado.

El documento WO 2008/064698 se refiere a un procedimiento para producir ácido sulfúrico a partir de gases de alimentación implementados como un proceso de desulfuración dual, que emplea dos plantas de proceso WSA en serie, con el beneficio asociado de ser capaz de hacer funcionar cada uno de los procesos combinados de manera óptima a altos y bajos niveles de  $\text{SO}_2$ , respectivamente.

45 Los documentos EP 0 972 746 y EP 2 330 075 se refieren a procedimientos para la producción de ácido sulfúrico, mediante el llamado proceso de contacto en seco, en el que se recicla al quemador de azufre un gas residual secado. De acuerdo con el proceso de contacto en seco,  $\text{SO}_2$  se oxida a  $\text{SO}_3$  en un entorno seco, seguido de

5 absorción de  $\text{SO}_3$  poniendo en contacto el gas con un absorbente de agua/ácido sulfúrico, con la ventaja asociada de menos exigencias a la robustez del catalizador y con la flexibilidad para los diseños del intercambiador de calor debido a la ausencia de ácido sulfúrico condensable, pero a expensas de requerir un equipo para secar el gas de alimentación antes de la oxidación. Un gas agotado en azufre se recicla para ser alimentado aguas arriba de una unidad de combustión de azufre, con el fin de controlar la temperatura de combustión, aumentar la separación de azufre y reducir el tamaño del equipo. Ninguna de estas dos descripciones se aperciben de las relaciones importantes entre la dilución por el gas de reciclado y el punto de rocío de un gas que comprende agua, trióxido de azufre y ácido sulfúrico.

10 La presente descripción está dirigida a reducir la inversión y los costos operativos de una planta de desulfuración doble, reduciendo el flujo molar de gas de proceso en las secciones seleccionadas de la planta de WSA. Esto se realiza mediante la configuración de la planta de desulfuración para el reciclaje de una sub-corriente de un primer gas de proceso desulfurado, de manera que el primer proceso de desulfuración funciona con una dilución suficiente para evitar la condensación de ácido sulfúrico fuera del condensador, mientras que el resto del proceso de desulfuración, en la que requiere menos o no se requiere dilución alguna debido a las menores concentraciones de  $\text{SO}_3$  se pueden reducir en tamaño debido a la ausencia del gas reciclado en el flujo. De manera similar, puede reducirse el tamaño de la cámara de combustión de azufre y otros equipos aguas arriba de la adición de gas desulfurado reciclado. Esto también reduce la cantidad de energía requerida para calentar el gas de alimentación al segundo reactor catalítico.

20 Secciones de la presente solicitud se refieren a un procedimiento que tiene dos etapas de desulfuración. A este respecto, las expresiones proceso de desulfuración o unidad de desulfuración aguas arriba o primero se entenderán relacionadas con unas etapas de desulfuración más próximas al gas de alimentación, y aguas abajo, segundo o secundario a la otra etapa de desulfuración más próxima a la pila.

25 A lo largo del presente texto, elementos triviales, pero críticos, tales como bombas, válvulas e intercambiadores de calor pueden no mencionarse explícitamente, pero tal omisión no se debe interpretar como una ausencia de los elementos, a menos que se mencione explícitamente como tal.

En una primera realización, la invención se refiere a un procedimiento para la oxidación de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$ , que comprende las etapas de,

- 30 (a) dirigir una corriente de gas de alimentación que comprende  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$  a un material catalíticamente activo,
- (b) oxidar una cantidad de dicho  $\text{SO}_2$  en dicho gas de proceso a  $\text{SO}_3$  en presencia de al menos 0,1% de agua y el material catalíticamente activo, proporcionando un primer gas de proceso oxidado,
- (c) hacer reaccionar  $\text{SO}_3$  con agua,
- (d) condensar  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,
- 35 (e) retirar un primer gas de proceso desulfurado y una primera corriente de ácido sulfúrico,
- (f) del gas de proceso desulfurado retirar una corriente de reciclaje de gas de proceso desulfurado, en donde la corriente de reciclaje se añade a dicha corriente de gas de alimentación o a dicho primer gas de proceso oxidado con el beneficio asociado de reducir el flujo molar de la retirada aguas abajo del gas de proceso de la corriente de reciclaje, y aguas arriba del punto de mezcladura, con el beneficio asociado de separar  $\text{SO}_2$  a partir de un gas de combustión tal como ácido sulfúrico, sin tener que secar el gas de proceso y, subsiguientemente, añadir agua al gas, al tiempo que se mantienen las condiciones no corrosivas en toda la planta del proceso.
- 40

En una realización adicional, el procedimiento comprende, además, las etapas secundarias de procedimiento de separación de azufre de

- 45 (g) recalentar el primer gas de proceso desulfurado,
- (h) oxidar una cantidad del  $\text{SO}_2$  restante en dicho primer gas de proceso desulfurado a  $\text{SO}_3$  en presencia de un segundo material catalíticamente activo, proporcionando un segundo gas de proceso oxidado,
- (i) hacer reaccionar  $\text{SO}_3$  con agua,
- (j) condensar  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,
- 50 (k) y retirar un segundo gas de proceso desulfurado y una segunda corriente de ácido sulfúrico con el beneficio asociado de reducir adicionalmente la concentración de  $\text{SO}_2$  en el gas de proceso.

En una realización adicional, el procedimiento comprende, además, la etapa de procedimiento de (1) calentar la corriente de reciclaje de gas de proceso desulfurado a una temperatura por encima del punto de rocío de ácido sulfúrico en el gas de combustión desulfurado con el beneficio asociado de reducir el riesgo de condensación del ácido sulfúrico corrosivo, después de la mezclado con el gas de proceso.

5 En una realización adicional, la temperatura de la corriente de reciclaje es de al menos 10°C, preferiblemente de al menos 30°C y aún más preferible de al menos 50°C por encima del punto de rocío con respecto al ácido sulfúrico con el beneficio asociado de reducir el riesgo de la corrosión, asegurando un amplio margen hasta el punto de condensación del ácido sulfúrico.

10 Una realización adicional implica una o más etapas secundarias del proceso de separación de azufre tomadas del grupo que consiste en (m) la separación de vapor de ácido sulfúrico mediante la recogida de gotitas en un filtro de niebla y la retirada de gotitas de ácido sulfúrico recogidas,

15 (n) la separación de vapor de ácido sulfúrico por precipitación electrostática, y la separación de ácido precipitado sulfúrico, (o) la separación de óxidos de azufre por absorción en un lavador, en el que dicho lavador contiene una disolución alcalina y/o una disolución oxidante con el beneficio asociado de proporcionar medios óptimos para la reducción de concentraciones de SO<sub>x</sub> en el gas limpio de acuerdo con los requisitos específicos del procedimiento.

En una realización adicional, la corriente de reciclaje se retira aguas abajo de la etapa secundaria del procedimiento de separación de azufre con el beneficio asociado de un flujo molar reducido aguas arriba del proceso de desulfuración, mientras que la alta dilución se mantiene en la totalidad de la planta de desulfuración.

20 En una realización adicional, la corriente de reciclaje se retira aguas abajo de la etapa secundaria del procedimiento de separación de azufre con el beneficio asociado de un flujo molar reducido aguas arriba del proceso de desulfuración y en el proceso secundario de separación de azufre.

25 En una realización adicional, la concentración de SO<sub>2</sub> en el gas rico en SO<sub>2</sub> está en el intervalo de 5-100% en vol., preferiblemente 5-30% en vol., lo que permite el máximo beneficio de la separación de óxidos de azufre en dos procesos independientes montados en serie.

En una realización adicional, al menos 99% del azufre comprendido en el gas de alimentación está en forma oxidada tal como SO<sub>2</sub> o SO<sub>3</sub> o los ácidos correspondientes, con el beneficio asociado de que sustancialmente todo el azufre es condensable como ácido en el proceso.

30 En una realización adicional menos de 50% de dicho gas de proceso desulfurado se retira como una corriente de reciclaje de gas de proceso desulfurado, con el beneficio asociado de evitar una acumulación de gases inertes tales como nitrógeno y argón.

35 En una realización adicional, la concentración volumétrica de oxígeno en dicho gas de proceso que se dirige para contactar con el material catalíticamente activo es al menos la misma que la concentración volumétrica de dióxido de azufre, con la ventaja asociada de proporcionar un proceso de oxidación eficiente con reacción rápida debido al exceso de oxígeno.

En una realización adicional, la temperatura de dicho gas reciclado está por encima de 200°C, con el beneficio asociado de mantener no corrosivo el gas reciclado, incluso en presencia de agua y óxidos de azufre.

40 Un aspecto adicional de la invención, se refiere a una planta de proceso para la desulfuración de un gas de alimentación que comprende un primer lecho de material catalíticamente activo, una primera unidad de condensación y una planta de desulfuración de aguas abajo, configurada para el reciclaje de una corriente que es retirada aguas abajo de dicha primera unidad de condensación y opcionalmente aguas abajo de la unidad de desulfuración de aguas abajo y se recicla a una posición del proceso aguas arriba de la primera unidad de condensación y, opcionalmente, aguas arriba de dicho primer lecho de material catalíticamente activo, con el beneficio asociado de reducir el flujo molar de la retirada aguas abajo del gas de proceso de la corriente de reciclaje,  
 45 con el beneficio asociado de proporcionar una planta para la separación de SO<sub>2</sub> a partir de un gas de combustión tal como ácido sulfúrico, sin tener que secar el gas de proceso, al tiempo que se mantienen condiciones no corrosivas en la totalidad de la planta del proceso.

Una realización adicional implica una o más unidades de proceso de separación de azufre aguas abajo de la planta de desulfuración, tomadas del grupo que consiste en (i) una unidad de proceso que comprende un material catalítico para la oxidación de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  y un condensador para la condensación del ácido sulfúrico, (ii) un filtro de vapor para la separación de vapor de ácido sulfúrico mediante la recogida de gotitas y la retirada de gotitas de ácido sulfúrico recogidas, (iii) un precipitador electrostático para la recogida de ácido sulfúrico líquido a partir de vapor de ácido sulfúrico, y (iv) un lavador para la separación de óxidos de azufre mediante absorción en una disolución alcalina y/o una disolución oxidante con el beneficio asociado de proporcionar los medios óptimos para la reducción de concentraciones de  $\text{SO}_x$  en el gas limpio de acuerdo con los requisitos específicos del procedimiento.

Una forma de realización adicional está configurada para el reciclaje de una corriente que es retirada aguas abajo de dicha primera unidad de condensación y aguas arriba de la unidad de desulfuración de aguas abajo, con el beneficio asociado de reducir el flujo molar dentro de la unidad de desulfuración de aguas abajo.

Una realización adicional implica una unidad de combustión para un material rico en azufre aguas arriba de dicha planta proceso, en la que se recicla la corriente que es dirigida a una posición aguas arriba o aguas debajo de dicha unidad de combustión, con el beneficio asociado de proporcionar independientemente una fuente de azufre para la producción de ácido sulfúrico.

La Fig. 1 ilustra un procedimiento de acuerdo con la técnica anterior.

La Fig. 2 ilustra un procedimiento de acuerdo con una realización de la presente descripción que implica dos procesos WSA en serie.

La Fig. 3 ilustra un procedimiento de acuerdo con una realización de la presente descripción que implica un proceso WSA y un proceso de lavado en serie.

La Fig. 4 ilustra un procedimiento de acuerdo con una realización de la presente descripción, en la que la corriente reciclada es retirada aguas debajo de los dos procesos de desulfuración.

Un procedimiento, tal como se muestra en la Fig. 1, para la separación de  $\text{SO}_2$  a partir de gases de proceso, con la producción asociada de ácido sulfúrico se conoce de la técnica anterior, y se puede describir como un procedimiento de Condensación Doble/Conversión Doble. En el procedimiento, un gas de alimentación 2 que contiene  $\text{SO}_2$  se puede proporcionar, opcionalmente, por enfriamiento o calentamiento, a un intercambiador de calor 4 apropiado, se puede proporcionar como un gas de proceso 6 a una temperatura suficiente para que se inicie la oxidación catalítica de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  tal como de alrededor de 370-420°C. El gas de proceso 8 atemperado es dirigido a un reactor catalítico 8 en el que la oxidación de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  tiene lugar en presencia de un catalizador de ácido sulfúrico apropiado. Una gama de catalizadores de ácido sulfúrico de este tipo es conocida por la persona experta en la técnica. Un catalizador posible es óxido de vanadio soportado sobre un material de soporte de sílice y fomentado con metales alcalinos. Los metales alcalinos preferidos son potasio, sodio y/o cesio.

Para evitar el empuje del equilibrio  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  hacia  $\text{SO}_2$  al tiempo que se disfruta del beneficio de las altas velocidades de reacción a altas temperaturas, la oxidación se lleva a cabo a menudo en dos o tres lechos con intercambiadores de calor intermedios, y seguidos por un intercambiador de calor adicional.

A la salida del reactor catalítico está disponible un primer gas de proceso 10 oxidado. Este primer gas de proceso oxidado contiene vapor de agua, el cual, a medida que se reduce la temperatura, hidrata  $\text{SO}_3$  para formar ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gaseoso. El gas de proceso oxidado y parcialmente hidratado se dirige a una unidad de condensación 12, en la que la temperatura se reduce a por debajo del punto de rocío del ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico se condensa y se puede recoger en forma concentrada en la parte inferior de la unidad de condensación 36. En la salida superior de la unidad de condensación un gas de proceso 14 desulfurado se dirige aguas abajo a un reactor catalítico 24 adicional, en donde la mayor parte del  $\text{SO}_2$  restante es oxidado, formando un segundo gas de proceso 26 oxidado, que se somete a un proceso de condensación similar en 30, antes de que se dirija a la pila 34 en forma de un gas 32 limpio.

Ahora, de acuerdo con la presente descripción con referencia a la Fig. 2 y la Fig. 3, se desea mantener el gas de proceso 10 oxidado por encima del punto de rocío del ácido sulfúrico, al tiempo que garantizar un alto nivel de separación de azufre y reducir el tamaño del equipo. Esto se obtiene manteniendo la concentración de óxidos de azufre baja, por dilución del gas de alimentación 6 con una primera corriente de reciclaje 22 de gas de proceso desulfurado en un punto de mezcla 40. El flujo molar de la corriente de reciclaje 22 es aproximadamente el mismo que la cantidad de aire en exceso de acuerdo con la técnica anterior y, por lo tanto, las condiciones generales, incluyendo la concentración de  $\text{SO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en el primer gas de proceso 10 oxidado de esta realización, son equivalentes a las de la técnica anterior. El flujo molar reducido de gas de proceso 23 desulfurado, aguas abajo

del punto 42 de retirada constituye ahora un gas de proceso secundario, que puede ser desulfurado adicionalmente en un proceso de desulfuración de aguas abajo.

5 En una forma de realización preferida ilustrada en la Fig. 2, el proceso de desulfuración de aguas abajo es un segundo proceso WSA configurado para la separación de un nivel bajo de óxidos de azufre, que comprende un reactor catalítico 24 y un condensador 30. Este proceso de desulfuración de aguas abajo puede ser significativamente más pequeño que el proceso de desulfuración de aguas arriba, ya que el flujo molar es mucho menor debido a la retirada de la corriente de reciclaje 22.

10 En una realización alternativa se ilustra en la Fig. 3, el primer proceso WSA es seguido por un proceso alternativo para la separación de bajas concentraciones de óxidos de azufre tal como un lavador 44,46 para la recogida de los óxidos de azufre en cualquiera de hidróxido de sodio o peróxido de hidrógeno.

15 En una realización adicional ilustrada en la Fig. 4, el punto de retirada puede estar situado aguas abajo del proceso de desulfuración de aguas abajo. En este caso estará presente un flujo molar grande en los dos procesos de desulfuración, pero un flujo molar reducido estará presente aguas arriba de la primera desulfuración. Esta forma de realización puede ser especialmente adecuada para la producción de ácido sulfúrico mediante la combustión de una fuente de azufre, ya que la cámara de combustión de azufre puede ser reducida en tamaño, en comparación con la técnica anterior.

20 La adición de la corriente de reciclaje en el punto de mezcladura 40 puede requerir una mezcladura cuidadosa para evitar bolsas de condiciones de condensación, en donde puede tener lugar una corrosión. Esto puede ser beneficiosamente implementado por un mezclador de gas apropiado tal como se describe en el documento WO2011/101038.

25 En una realización adicional, el procedimiento puede incluir también una cámara de combustión que recibe una alimentación rica en azufre, que comprende, p. ej., sulfuro de hidrógeno, ácido gastado o azufre, y la corriente de reciclaje se puede añadir al gas de alimentación aguas arriba de esta cámara de combustión. Una adición de este tipo aguas arriba de una cámara de combustión de azufre se considerará equivalente a la adición de una corriente de reciclaje aguas debajo de dicha cámara de combustión de azufre.

## **EJEMPLOS**

30 Con el fin de evaluar las realizaciones de la técnica anterior y las realizaciones de la presente descripción, se han evaluado los parámetros de comportamiento y de diseño para 3 procedimientos de ácido sulfúrico diseñados para la producción de 600 toneladas métricas de ácido sulfúrico por día (calculado como 100% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Los procedimientos producen 98% (p/p) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, con una conversión de SO<sub>2</sub> de 99,83%. Fuera de la planta de desulfuración el vapor de agua se puede convertir en energía eléctrica. Para el procedimiento, la alimentación es 100% de gas H<sub>2</sub>S y las condiciones ambientales son presión de 1001 mbar abs a 25°C, 65% de HR.

### **Ejemplo 1**

35 La unidad de proceso está diseñada de acuerdo con la Fig. 1, es decir, de conversión doble/condensación doble. Los siguientes pasos del procedimiento se aplican con referencia a los elementos de la Fig. 1:

Combustión	(no mostrada)
Enfriamiento	(4)
1ª Conversión y Enfriamiento	(8)
1ª Condensación y retirada de ácido	(12, 36)
Recalentamiento	(18)
2ª Conversión y Enfriamiento	(24, 18)
2ª Condensación y retirada de ácido	(30, 38)
Gas limpia para apilar	(34)

A partir de los datos de la Tabla 1, se puede observar que la unidad está funcionando de acuerdo con los requisitos de comportamiento con un flujo de gas limpio de 73500 Nm<sup>3</sup>/h.

**Ejemplo 2**

5 La unidad de proceso está diseñada como una unidad de conversión doble / condensación doble de acuerdo con una realización de la presente descripción, es decir, gas de proceso desulfurado es reciclado aguas abajo del recalentamiento 18 a aguas arriba del convertidor 8 de SO<sub>2</sub> de acuerdo con la Fig. 2.

Combustión	(no mostrada)
Enfriamiento	(4)
Mezcla de gas de proceso con gas de reciclaje	(6,22,40)
1ª Conversión y Enfriamiento	(8)
1ª Condensación y retirada de ácido	(12, 36)
Recalentamiento	(18)
Retirada de gas de reciclaje	(22,42)
2ª Conversión y Enfriamiento	(24,18)
2ª Condensación y retirada del ácido	(30,38)
Gas limpio para apilar	(34)

10 A partir de la Tabla 1 es evidente que la emisión de azufre es tan baja como para el procedimiento de la técnica anterior del Ejemplo 1. Además, el flujo molar de gas de proceso antes del punto 40 de mezcladura de gas de reciclaje y después del punto 42 de retirada de gas de reciclaje se ha reducido en más de 20% a un flujo de gas limpio de 56500 Nm<sup>3</sup>/h, lo cual resulta en un diseño eficiente más pequeño y más económico.

**Ejemplo 3**

La unidad de proceso está diseñada de acuerdo con la Fig. 3 como una unidad de Conversión Sencilla / Condensación Sencilla con una unidad 44 de enfriamiento brusco y un lavador 46 de gases de cola de peróxido de hidrógeno y reciclaje de gas de proceso.

Combustión	(no mostrada)
Enfriamiento	(4)
Mezcladura de gas de proceso con gas de reciclaje	(6,22,40)
1ª Conversión y Enfriamiento	(8)
1ª Condensación y retirada del ácido	(12, 36)
Retirada de gas de reciclaje	(42)
Enfriamiento de gas del proceso (Enfriamiento brusco)	(44)
Lavado de gas del proceso	(46)

15 De la Tabla 1 se puede ver que el comportamiento es bueno de acuerdo con la especificación y que es posible reducir el flujo molar aproximadamente un 20% fuera del bucle de reciclaje 42,22,40, lo cual resulta de nuevo en una unidad más económica que si se construyera de acuerdo con de la técnica anterior.

**Tabla 1**

	Ejemplo 1 sin recirculación	Ejemplo 2 recirculación	Ejemplo 3 conversión sencilla, recirculación y lavador	Unidad
Flujo de Alimentación	5731	5731	5731	Nm <sup>3</sup> /h
Air de Combustión	85600	68600 (-20%)	71000 (-17%)	Nm <sup>3</sup> /h
GP antes de reciclaje	88400	71400 (-19%)	74400 (-16%)	Nm <sup>3</sup> /h
Convertidor SO <sub>2</sub> a la entrada del GP	88400	88600 (0%)	92100 (44%)	Nm <sup>3</sup> /h
Reciclaje	0	17100	17700	Nm <sup>3</sup> /h
Gas de proceso después de reciclaje	74400	57400 (-23%)	59400 (-20%)	Nm <sup>3</sup> /h
Gas Limpio	73500	56500 (-23%)	61700 (-17%)	Nm <sup>3</sup> /h
Producción de Energía	13,3	13,6 (+2,5%)	13,7 (+3,0%)	Nm <sup>3</sup> /h
Azufre en gas limpio en forma de SO <sub>2</sub>	50	50	50	kg/h
Separación de SO <sub>2</sub>	99,83	99,83	99,83	%

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para la oxidación de SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>, que comprende las etapas de
  - (a) dirigir una corriente de gas de alimentación que comprende SO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> a un material catalíticamente activo,
  - (b) oxidar una cantidad de dicho SO<sub>2</sub> en dicho gas de proceso a SO<sub>3</sub> en presencia de al menos 0,1% de agua y el material catalíticamente activo, proporcionando un primer gas de proceso oxidado,
  - (c) hacer reaccionar SO<sub>3</sub> con agua en una columna de condensación,
  - (d) condensar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en un condensador,
  - (e) retirar un primer gas de proceso desulfurado y una primera corriente de ácido sulfúrico,
  - (f) del gas de proceso desulfurado retirar una corriente de reciclaje de gas de proceso desulfurado, en donde la corriente de reciclaje se añade a dicha corriente de gas de alimentación o a dicho primer gas de proceso oxidado.
  
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende, además, la etapa secundaria de procedimiento de separación de azufre de
  - (g) recalentar el primer gas de proceso desulfurado,
  - (h) oxidar una cantidad del SO<sub>2</sub> restante en dicho primer gas de proceso desulfurado a SO<sub>3</sub> en presencia de un segundo material catalíticamente activo, proporcionando un segundo gas de proceso oxidado,
  - (i) hacer reaccionar SO<sub>3</sub> con agua,
  - (j) condensar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,
  - (k) y retirar un segundo gas de proceso desulfurado y una segunda corriente de ácido sulfúrico.
  
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, que comprende, además, la etapa de procedimiento de
  - (1) calentar la corriente de reciclaje de gas de proceso desulfurado a una temperatura por encima del punto de rocío de ácido sulfúrico en el gas de combustión desulfurado, tal como al menos 10°C, preferiblemente al menos 30°C e incluso más preferiblemente al menos 50°C por encima del punto de rocío con respecto al ácido sulfúrico en dicha corriente de reciclaje.
  
4. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, que comprende, además, una o más etapas secundarias del proceso de separación de azufre tomadas del grupo que consiste en
  - (m) la separación de vapor de ácido sulfúrico mediante la recogida de gotitas en un filtro de niebla y la retirada de gotitas de ácido sulfúrico recogidas,
  - (n) la separación de vapor de ácido sulfúrico por precipitación electrostática, y la separación de ácido precipitado sulfúrico,
  - (o) la separación de óxidos de azufre por absorción en un lavador, en el que dicho lavador contiene una disolución alcalina y/o una disolución oxidante.
  
5. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2 a 4, en el que la corriente de reciclaje se retira aguas abajo de la etapa secundaria del procedimiento de separación de azufre.
  
6. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2 a 4, en el que la corriente de reciclaje se retira aguas abajo de la etapa secundaria del procedimiento de separación de azufre.
  
7. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, en el que la concentración de SO<sub>2</sub> en el gas de alimentación está por encima de 5% en vol., y por debajo de 100% en vol., preferiblemente por debajo de 30% en vol.
  
8. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, en el que al menos 99% del azufre comprendido en el gas de alimentación está en forma oxidada tal como SO<sub>2</sub> o SO<sub>3</sub> o los ácidos correspondientes.
  
9. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, en el que menos de 50% de dicho gas de proceso desulfurado se retira como una corriente de reciclaje de gas de proceso desulfurado.

10. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9, en el que la concentración volumétrica de oxígeno en dicho gas de proceso que se dirige para contactar con el material catalíticamente activo es al menos la misma que la concentración volumétrica de dióxido de azufre.
- 5 11. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10, en el que la temperatura de dicho gas reciclado está por encima de 200°C.
12. Una planta de proceso para la desulfuración de un gas de alimentación que comprende un primer lecho de material catalíticamente activo, una primera unidad de condensación y una unidad de desulfuración de aguas abajo, configurada para el reciclaje de una corriente que es retirada aguas abajo de dicha primera unidad de condensación y opcionalmente aguas abajo de la unidad de desulfuración de aguas abajo y se recicla a una posición del proceso aguas arriba de la primera unidad de condensación y, opcionalmente, aguas arriba de dicho primer lecho de material catalíticamente activo.
- 10 13. Una planta de proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en la que dicha unidad de desulfuración se toma del grupo que consiste en (i) una unidad de proceso que comprende un material catalítico para la oxidación de SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> y un condensador para la condensación de ácido sulfúrico, (ii) un filtro de vapor para la separación de vapor de ácido sulfúrico mediante la recogida de gotitas y la retirada de gotitas de ácido sulfúrico recogidas, (iii) un precipitador electrostático para la recogida de ácido sulfúrico líquido a partir de vapor de ácido sulfúrico, y (iv) un lavador para la separación de óxidos de azufre mediante absorción en una disolución alcalina y/o una disolución oxidante.
- 15 14. Una planta de proceso para la desulfuración de un gas de alimentación de acuerdo con la reivindicación 12 ó 13, configurada para el reciclaje de una corriente que es retirada aguas abajo de dicha primera unidad de condensación y aguas arriba de la unidad de desulfuración de aguas abajo.
- 20 15. Una planta de proceso para la producción de ácido sulfúrico, que comprende una unidad de combustión para un material rico en azufre aguas arriba de una planta proceso de desulfuración de acuerdo con la reivindicación 12, 13 ó 14, en la que la corriente que se recicla es dirigida a una posición aguas arriba o aguas debajo de dicha unidad de combustión.
- 25

Fig. 1

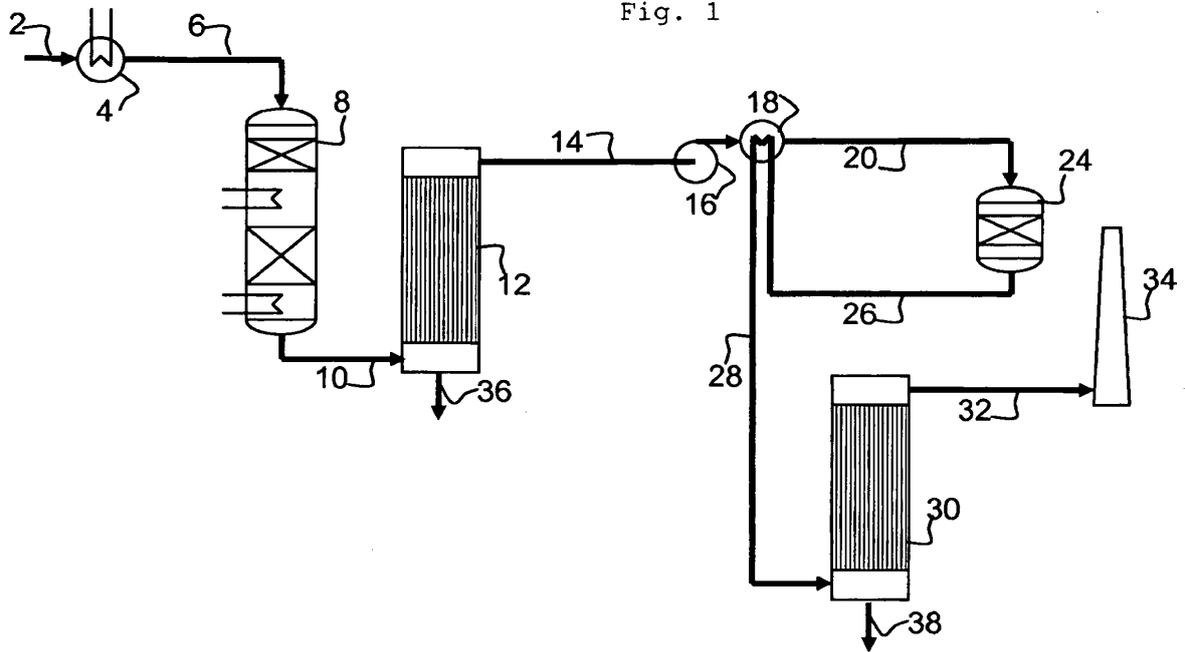


Fig. 2

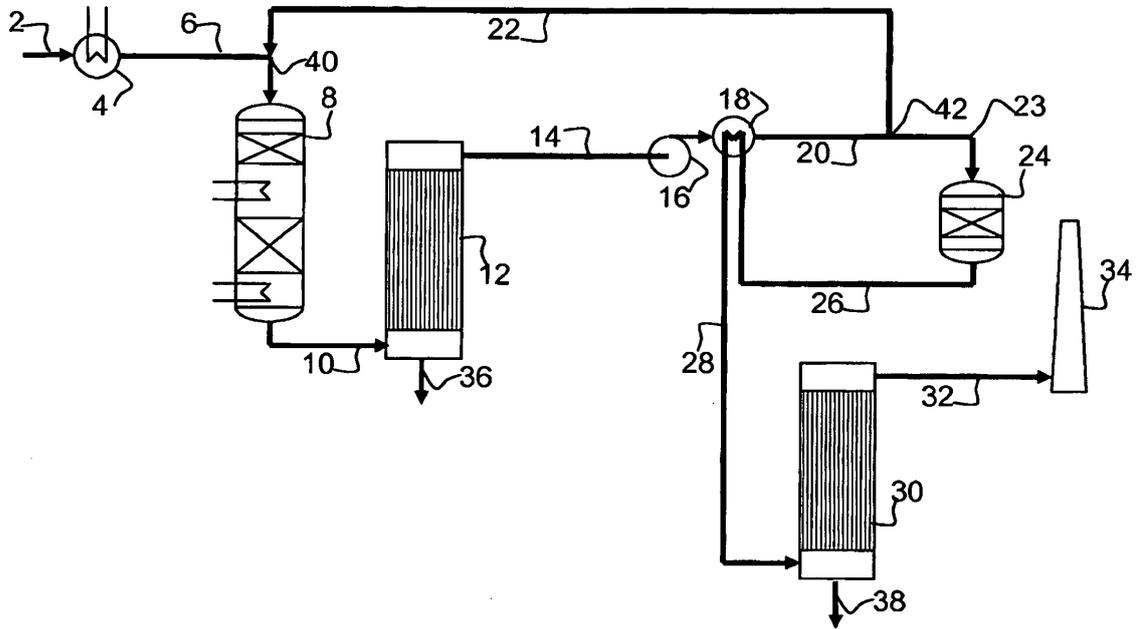


Fig. 3

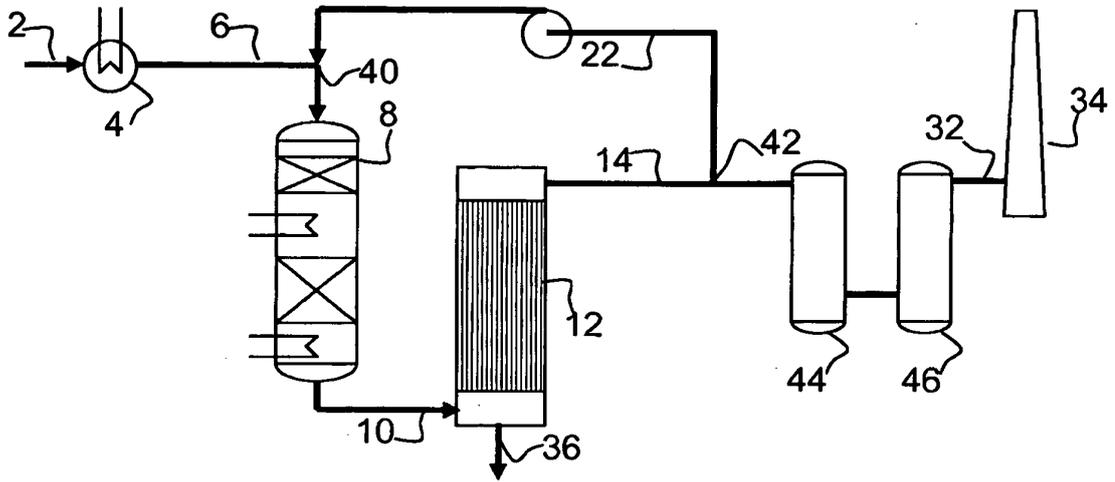


Fig. 4

