

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 569 225**

51 Int. Cl.:

C01B 17/765 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.10.2003** **E 03758033 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.02.2016** **EP 1565402**

54 Título: **Proceso y planta para la fabricación de ácido sulfúrico a partir de gases ricos en dióxido de azufre**

30 Prioridad:

24.10.2002 DE 10249782

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.05.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DAUM, KARL-HEINZ;
SEITZ, EKKEHART;
MÜLLER, HERMANN y
ANASTASIJEVIC, NIKOLA

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 569 225 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

Proceso y planta para la fabricación de ácido sulfúrico a partir de gases ricos en dióxido de azufre.

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de ácido sulfúrico, en el que un gas de alimentación que contiene dióxido de azufre se convierte, al menos parcialmente, con oxígeno en al menos dos etapas de contacto dispuestas en etapas de contactos principales, para generar trióxido de azufre, y en el que el gas que contiene trióxido de azufre generado se alimenta a un absorbedor y se hace reaccionar en el mismo para formar ácido sulfúrico, así como a una planta correspondiente.

Convencionalmente, la producción de ácido sulfúrico está siguiendo el denominado proceso de absorción doble tal como se describe en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, vol. A25, págs. 635 a 700. Para la catálisis de la oxidación de dióxido de azufre a trióxido de azufre, normalmente se emplea pentóxido de vanadio como el componente activo de los catalizadores con un intervalo de trabajo de entre 380 y 640°C. Mientras que a temperaturas que exceden de 640°C se produce un daño irreversible para el catalizador, este último es inactivo a temperaturas inferiores a 380°C. Para evitar daños del catalizador, los gases de alimentación se aplican generalmente al catalizador con un contenido máximo en dióxido de azufre de 13% en volumen, dado que el uso de gases de mayor concentración, debido a la reacción de oxidación exotérmica, desarrollará temperaturas excesivas en el lecho del catalizador. Por consiguiente, gases de alimentación de una concentración alta tienen que ser diluidos con aire y/u oxígeno técnico antes de la aplicación al catalizador, y correspondientes grandes volúmenes de gas tienen que ser alimentados al catalizador. En particular, cuando se utilizan gases de escape pirometalúrgicos como gases de alimentación que contienen dióxido de azufre generados, p. ej., en el tostado y la fundición de concentrados de cobre o níquel sulfídico y que tienen típicamente un contenido en dióxido de azufre de entre 20 y 60% en volumen, se requiere un alto factor de dilución, dando como resultado exagerados costos de inversión y operación de la planta de ácido sulfúrico.

Se ha sugerido previamente utilizar gas de proceso parcialmente oxidado procedente de una etapa de contacto en lugar de aire como gas de dilución. El documento DE-A 1 054 431 describe un proceso para la oxidación catalítica de SO₂, en el que una parte del gas de proceso hecho reaccionar catalíticamente procedente de la primera etapa de contacto se hace re-circular y se añade a los gases de alimentación originales antes de la admisión a la primera capa de catalizador, mientras que el gas de proceso residual, después del enfriamiento, al mezclarlo con aire frío adicional se oxida adicionalmente en una etapa de contacto posterior. Debido a la re-circulación, el gas de alimentación original se calienta, al mismo tiempo, a la temperatura de ignición del catalizador. Dado que también en este proceso los gases tendrán que ser diluidos en un grado tal que el gas aplicado a la primera capa de catalizador contiene menos de 13% en volumen de SO₂, se requieren grandes cantidades de gas diluyente. Un proceso similar ha sido descrito por el documento DE-PS 504 635.

Para superar las desventajas antes descritas, se ha sugerido ya una diversidad de procesos para la producción de ácido sulfúrico, en los que gases de alimentación con un contenido en dióxido de azufre en exceso de 13 por ciento en volumen pueden ser suministrados al catalizador.

Algunos de estos procesos se proporcionan en un catalizador alternativo que también puede ser hecho funcionar a temperaturas superiores a 640°C (véase, p. ej., el documento WO 99/36175 A1).

El documento GB 13 97 044 describe un proceso para hacer reaccionar catalíticamente un gas que contiene dióxido de azufre en una serie de etapas de contacto para producir trióxido de azufre. Por lo tanto, una corriente parcial del gas que contiene trióxido de azufre que abandona la última etapa de contacto se mezcla con el gas de alimentación que contiene dióxido de azufre antes de entrar en la primera etapa de contacto en una cantidad de entre 9% en volumen. Esto conduce a una disminución de la temperatura de reacción, que es la razón por la que se puede evitar un sobrecalentamiento, especialmente del catalizador.

El documento RU 21 74 945 C igualmente describe la mezcladura de la corriente de producto que contiene trióxido de azufre con el gas de alimentación para reducir las temperaturas de la zona de reacción. De hecho, la mezcladura de las corrientes tiene lugar en cualquiera de las etapas de contacto.

El documento DE-OS 20 26 818 describe un proceso para la oxidación catalítica de dióxido de azufre a trióxido de azufre en varias etapas de contacto con una absorción intermedia del trióxido de azufre generado, en el que los gases de alimentación se diluyen antes de la admisión a la primera etapa de contacto mediante la dilución de aire y mediante trióxido de azufre, este último desprovisto de óleum, a una concentración de dióxido de azufre entre 10 y

20% en volumen. La desventaja de este proceso consiste en implicaciones mecánicas y de proceso tecnológico excesivas que se requieren para separar continuamente trióxido de azufre a partir de óleum, y un relativamente bajo rendimiento de dióxido de azufre obtenido en la primera etapa de contacto, ya que sólo se hacen re-circular trióxido de azufre en lugar de los reaccionantes dióxido de azufre y oxígeno.

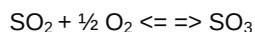
- 5 El documento DE 10 66 557 describe un proceso para hacer reaccionar catalíticamente un gas que contiene dióxido de azufre en una serie de etapas de contacto en un convertidor para producir trióxido de azufre. Una corriente parcial del gas que sale después de al menos una de las etapas de contacto se bifurca, se hace pasar a través de un intercambiador de calor y se mezcla con una corriente de gas de alimentación para la primera etapa de contacto. La idea de esta re-circulación es un control de la temperatura de entrada, puesto que el gas reciclado se enfría en el
10 intercambiador de calor y, por lo tanto, disminuye la temperatura de la mezcladura de la alimentación.

Sumario de la invención

Es, por lo tanto, el objeto de la presente invención proporcionar una producción de bajo coste de ácido sulfúrico sobre la base de gases de alimentación concentrados que tienen un contenido en dióxido de azufre de hasta 66% en volumen.

- 15 En la práctica de la invención, este problema se resuelve mediante un método que comprende las características de la reivindicación 1.

- En el diseño del proceso de la invención volúmenes más pequeños de gas diluyente han de ser admitidos en los gases de alimentación concentradas en comparación con procesos convencionales en los que los gases que contienen menos de 13% en volumen de dióxido de azufre se aplican a la primera etapa de contacto, con la
20 consecuencia de que con corrientes volumétricas idénticas, conducidas a través de las etapas de contacto se genera una cantidad correspondientemente mayor de ácido sulfúrico. Dependiendo del contenido en dióxido de azufre de los gases de partida, con un tamaño de la planta idéntico, se puede alcanzar, por lo tanto, un aumento de capacidad de más de 50%. El sobrecalentamiento del catalizador en la primera etapa de contacto se evitará de forma fiable, a pesar de la aplicación de un gas de contacto que contiene más de 13% en volumen de dióxido de
25 azufre, debido a que el trióxido de azufre introducido a través de la corriente parcial re-circulada desplaza el equilibrio termodinámico de la reacción de oxidación



hacia los precursores, lo que permite una conversión más baja y resulta en una temperatura del gas más baja en la salida de la etapa de contacto.

- 30 Es factible que la corriente volumétrica de la corriente parcial de gas de proceso parcialmente oxidado suministrado al gas de alimentación, en base a la corriente volumétrica del gas de contacto, esté entre 15 y 35%.

- Otra ventaja del proceso de la invención, en particular, también frente a los procesos del estado de la técnica con re-circulación de trióxido de azufre, reside en una recuperación mejorada de la energía. Debido a la re-circulación, la energía térmica del gas de proceso re-circulada y en parte que ha reaccionado y caliente se utilizará para pre-
35 calentar el gas de alimentación, de manera que sólo se requiere que sea suministrada externamente una cantidad correspondientemente baja de la energía térmica. Por consiguiente, para el proceso de la invención serán adecuados intercambiadores de calor más pequeños.

- Preferiblemente, un gas de contacto que tiene un contenido en dióxido de azufre entre 14 y 25% en volumen será suministrado a la primera etapa de contacto. A un flujo de gas volumétrico dado que pasa a través de las etapas de
40 contacto individuales, esto resulta en un rendimiento mayor de ácido sulfúrico. Por otro lado, en este diseño del proceso, para evitar un sobrecalentamiento del catalizador, no se requieren que cantidades tan grandes de trióxido de azufre estén contenidas en el gas de contacto para reducir adecuadamente la velocidad de conversión de dióxido de azufre a trióxido de azufre en la primera etapa de contacto.

- En particular, el procesamiento de gases de alimentación de alto porcentaje que proceden, por ejemplo, de una
45 planta pirometalúrgica que tiene un contenido en dióxido de azufre de entre 25 y 66% en volumen, es factible agregar al gas de alimentación, antes del suministro a la primera etapa de contacto, aire y/u oxígeno técnico, además de la corriente parcial re-circulada, permitiendo con ello que se ajuste el contenido en dióxido de azufre preferido del gas de contacto de entre 14 y 25% en volumen con una corriente parcial comparativamente baja del gas de proceso parcialmente oxidado de una subsiguiente etapa de contacto a ser ajustado. En esta medida, el aire

y/o el oxígeno técnico pueden ser suministrados al gas de alimentación antes de, simultáneamente con o después de la mezclado con la corriente parcial re-circulada. Preferiblemente, la relación de aire-a-oxígeno-técnico se selecciona de manera que la relación volumétrica de O_2 a SO_2 en el gas de contacto sea menor que 1,2, preferiblemente menor que 0,8, pero no inferior a 0,5.

- 5 Con la concepción de la invención se sugiere, además, suministrar el gas de contacto a un pre-contacto dispuesto aguas arriba de los contactos principales, para retirar un gas de proceso que contiene no más de 13% en volumen de dióxido de azufre de este pre-contacto y para introducir el mismo en la primera etapa de contacto del primer contacto principal (primario). En este diseño de proceso, los contactos principales se pueden hacer funcionar de manera similar a los procesos convencionales. Esto es particularmente ventajoso si el proceso de la invención se aplica en plantas convencionales ya existentes. La re-improvisación requerida de la planta convencional en ese caso se limita a la integración de una etapa de pre-contacto y a la re-circulación.

Este pre-contacto puede estar constituido por una o más etapas de contacto. Para reducir al mínimo las implicaciones mecánicas, el gas de alimentación es conducido preferiblemente sólo a través de un pre-contacto que comprende una o dos etapas. La corriente parcial se descarga antes de la absorción y se codifica antes de su devolución a la primera etapa de contacto a una temperatura de $< 500^\circ C$.

Básicamente, la corriente parcial de gas de proceso parcialmente oxidado (gas de re-circulación) mezclada con el gas de alimentación se puede extraer de la primera a través de las penúltimas etapas de contacto. Con el fin de mantener lo más bajo posible el flujo volumétrico del gas re-circulante, dicho gas, preferiblemente, se retira antes de la absorción de la última etapa de contacto de uno de los contactos, es decir, de la última etapa de contacto del pre-contacto o del primer contacto principal (primario), dado que el gas de proceso en estos puntos tiene el contenido más elevado de trióxido de azufre.

De acuerdo con una realización especial de la presente invención, el gas de proceso descargado del pre-contacto, antes de su introducción en el primer contacto principal (primario), es conducido a través de un pre-absorbedor en el que el trióxido de azufre, de una manera convencional, es separado del gas de proceso, al menos en parte, preferiblemente en su totalidad, y se convierte en ácido sulfúrico. Además de ello, se sugiere a modo de alternativa o además, conducir el gas de proceso descargado desde el primer contacto principal (contacto principal), antes de la introducción en el segundo contacto principal (contacto secundario), a través de un absorbedor intermedio para separar el trióxido de azufre generado en el primer contacto principal (contacto primario) del gas de proceso y para convertir el mismo en ácido sulfúrico. En analogía a ello, el gas de proceso descargado del segundo contacto principal (contacto secundario), en la práctica de la invención, es conducido a través de un absorbedor final antes de que se separe de la planta el gas de proceso sustancialmente libre de trióxido de azufre y dióxido de azufre. El ácido sulfúrico generado en los absorbentes individuales puede entonces ser retirado de la planta, ya sea por separado o mezclado.

Una ventaja especial implicada con el proceso de la invención consiste en la posibilidad de producir ácido sulfúrico de una calidad convencional, así como de una alta calidad y, por lo tanto, ácido sulfúrico de mayor precio. Al proporcionar una absorción preliminar, intermedia y final, las impurezas contenidas en los gases de alimentación, y especialmente contenidas en cantidades sustanciales, en gases de alimentación producidos por vía pirometalúrgica, están son casi completamente separadas del gas de proceso en la etapa de pre-absorción, de modo que el sulfúrico ácido generado en las etapas de absorción intermedias y finales, que corresponde a aproximadamente el 30% del ácido sulfúrico producido en total en el proceso, es de una calidad más alta en comparación con el ácido producido en procesos convencionales.

De acuerdo con un desarrollo adicional de la concepción de la invención, se sugiere hacer pasar sólo una parte del gas de proceso descargado del pre-contacto, antes de la introducción en el primer contacto principal (contacto primario) a través de un pre-absorbedor, mientras que el resto del gas de proceso con contenido en SO_3 , a través de una tubería de derivación, es dirigido directamente al contacto principal, elevando así la proporción de ácido sulfúrico de mayor calidad a un 60%.

De acuerdo con otra realización de la invención, el gas descargado del absorbedor final es sometido a un lavado de gases, particularmente con peróxido de hidrógeno, amoníaco o hidróxido de sodio que forma el agente de neutralización para el dióxido de azufre. En esta realización, incluso es posible renunciar por completo al pre-contacto dado que la desventaja inicialmente implicada con la mayor emisión de SO_2 puede ser compensada por el lavado de gases de acuerdo con los requisitos respectivos.

De acuerdo con la invención, el gas de re-circulación se utiliza para ajustar la temperatura del gas que abandona la primera etapa de contacto. Cuanto mayor sea el gas que ha reaccionado parcialmente contenido en la corriente

parcial tal como retorna a la etapa de contacto principal, tanto más trióxido de azufre penetra en la etapa de contacto y se oxida una cantidad proporcionalmente menor de dióxido de azufre, lo que resulta en una menor temperatura de salida del gas.

5 Además de ello, la presente invención se refiere a una planta según se define en la reivindicación 11 para producir ácido sulfúrico a partir de gases ricos en dióxido de azufre, que es especialmente adecuada para cumplir los requisitos de la invención.

10 De acuerdo con la invención, la planta consiste en al menos dos etapas de contacto principales (contactos primario y secundario) dispuestas en serie y al menos un absorbedor, estando un pre-contacto conectado aguas arriba del contacto principal (contacto primario), y estando la entrada del pre-contacto en comunicación con el área de salida de una etapa de contacto conectada aguas arriba de la última etapa de contacto del segundo contacto principal (contacto secundario).

De acuerdo con la invención la tubería de re-circulación para el retorno de la corriente parcial del gas de proceso que sale del pre-contacto, comprende un soplador de gas.

15 Preferiblemente, la tubería de re-circulación conduce desde la zona de salida de la última etapa de contacto del primer contacto principal (contacto primario) o desde la zona de salida de la última etapa de contacto del pre-contacto a la entrada del pre-contacto.

20 De acuerdo con un desarrollo adicional de la invención, se sugiere que el pre-contacto comprenda una o dos etapas de contacto, el primer contacto principal (contacto primario) de una a tres y el segundo contacto principal (contacto secundario) una o dos etapas de contacto. Por supuesto, también es posible proporcionar más de dos contactos principales y/o más de dos o tres etapas de contacto de los contactos individuales. Básicamente, las etapas de contacto individuales pueden contener cualquier material de catalizador deseado disponible dentro del estado de la técnica para este propósito. Sin embargo, preferiblemente, se proporcionan los catalizadores convencionales, por ejemplo a base de pentóxido de vanadio - cesio - fomentado o no fomentado - o en base a cualesquiera otros óxidos de metales tales como óxido de hierro.

25 Además de ello, se sugiere, de acuerdo con la invención, proporcionar un pre-absorbedor entre el pre-contacto y el primer contacto principal (contacto primario), un absorbedor intermedio entre el primero y el segundo contacto principal (contacto secundario) y un absorbedor final detrás del segundo contacto principal (contacto secundario).

30 De acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, se proporciona una tubería de derivación que conduce más allá del pre-absorbedor entre el pre-contacto y el primer contacto principal (contacto primario), a través del cual el gas de proceso, que sale del pre-contacto, en todo o en parte, puede ser conducido más allá del pre-absorbedor directamente a la primera etapa del primer contacto principal (contacto primario).

Además de ello, se puede proporcionar una tubería de derivación que conduce más allá del pre-contacto a través de la cual el gas de contacto, en su totalidad o en parte, puede conducirse más allá del pre-contacto directamente a la primera etapa del primer contacto principal (contacto primario).

35 Breve Descripción de los Dibujos

La Fig. 1 muestra un diagrama de proceso de un proceso y una planta de acuerdo con el estado de la técnica;

40 la Fig. 2 muestra un diagrama de proceso de un proceso y una planta de acuerdo con una primera realización de la presente invención;

la Fig. 3 muestra un diagrama de proceso de un proceso y una planta de acuerdo con una segunda realización de la presente invención;

45 la Fig. 4 muestra un diagrama de proceso de un proceso y una planta de acuerdo con una tercera realización de la presente invención;

la Fig. 5 muestra un diagrama de proceso de un proceso y una planta de acuerdo con una cuarta realización de la presente invención;

50

la Fig. 6 muestra un diagrama de proceso de un proceso y una planta de acuerdo con una quinta realización de la presente invención;

la Fig. 7 muestra un diagrama de proceso de un proceso y una planta de acuerdo con una sexta realización de la presente invención;

la Fig. 8 muestra un diagrama de proceso de un proceso y una planta de acuerdo con una séptima realización de la presente invención;

la Fig. 9 muestra un diagrama de proceso de un proceso y una planta de acuerdo con una octava realización.

Descripción Detallada de Realizaciones Preferidas

La planta del estado de la técnica para la producción de ácido sulfúrico tal como se muestra en la Fig. 1 y se describe, por ejemplo, en la *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* consiste en una torre de secado de gas 1, dos contactos principales 2,3, un absorbente intermedio 4 y un absorbedor final 5. Si bien el primer contacto principal 2 (contacto primario) consiste en tres etapas de contacto (capas) 6₁ a 6₃, conteniendo todas un catalizador a base de pentóxido de vanadio, dos etapas de contacto 6₄, 6₅ están dispuestas en el segundo contacto principal 3 (contacto secundario). Entre cada una de las etapas de contacto individuales etapas 6₁ a 6₅ está situado un refrigerador intermedio (no mostrado), en donde el gas de proceso que abandona las etapas de contacto precedentes 6₁ a 6₄ se enfría a una temperatura adecuada para la introducción de las respectivamente siguientes etapas de contacto 6₂ a 6₅.

Gas de alimentación con un contenido en dióxido de azufre de más de 13% en volumen y que ha sido producido, por ejemplo, en una planta pirometalúrgica, es suministrado a través de la tubería 7 y es diluido mediante la dilución de aire introducido a través de la tubería 8 a una concentración de dióxido de azufre de menos de 13 % en volumen y es alimentado a la torre de secado de gas 1. A continuación, la mezcla de gas seco es retirada de la torre de secado de gas 1 a través de la tubería 9 y es precalentada en un intercambiador de calor (no mostrado) a la temperatura de entrada de la primera etapa de contacto 6₁ antes de admitir la mezcla gaseosa para la oxidación a las tres etapas de contacto 6₁ a 6₃ del primer contacto 2 principal (contacto primario). El gas que sale del primer contacto principal (contacto primario) 2 es suministrado al absorbedor intermedio 4 a través de la tubería 10, en donde se pone en contacto con ácido sulfúrico acuoso, y en donde la mayoría del trióxido de azufre formado en el primer contacto principal (contacto principal) es absorbido mientras que se genera ácido sulfúrico. A través de la tubería 11, el gas residual es alimentado al segundo contacto principal 3 (contacto secundario) y sucesivamente es admitido a las dos etapas de contacto 6₄ y 6₅. Gas procedente del segundo contacto 3 es suministrado a través de la tubería 12 al absorbedor final 5, en el que el trióxido de azufre generado se convierte en ácido sulfúrico. Mientras que el gas de cola es descargado de la planta a través de la tubería 13, el ácido sulfúrico generado en el absorbedor intermedio 4 y el absorbedor final 5, respectivamente, se combina y se descarga de la planta a través de la tubería 14 como una sola corriente.

Tal como se presenta en la Fig. 2, la planta de acuerdo con una primera realización de la invención comprende los componentes de la planta convencional descrita anteriormente, que en aras de la facilidad, se proporcionan con los mismos caracteres de referencia.

Además de ello, la planta se compone de un pre-contacto 15 de una sola etapa, dispuesto aguas arriba de los contactos principales 2,3, un pre-absorbedor 16, una tubería de alimentación 17 para el oxígeno técnico y una tubería de re-circulación 19 para el gas parcialmente oxidado, mientras que esta última está dotada con un soplador de gas caliente 18. La tubería de re-circulación 19 se bifurca de la tubería 10 que conduce desde el primer contacto principal 2 (contacto primario) al absorbedor intermedio 4 y termina en la tubería 20 que conduce al pre-contacto 15. Preferiblemente, el pre-contacto 15 comprende el mismo catalizador que las etapas 6 de contacto individuales de los contactos principales 2,3.

El gas de alimentación con un contenido en dióxido de azufre de más de 13% en volumen, p. ej., que procede de una planta pirometalúrgica, es suministrado a través del conducto 7, y es mezclado con el aire a través de la tubería 8 y con oxígeno técnico a través de la tubería 17. Después de ello, la mezcla de gas se hace pasar a través la torre de secado de gas 1 para ser entonces precalentado en un intercambiador de calor (no mostrado). Posteriormente, el gas parcialmente oxidado (corriente parcial T) procedente del contacto principal 2 (contacto primario), es suministrado a través de la tubería 19 con la citada mezcla de gas precalentado, y la mezcla resultante penetra entonces en el pre-contacto 15 a través de la tubería 20.

Los caudales individuales de los gases suministrados y las condiciones en el intercambiador de calor se ajustarán de tal manera que el gas que penetra en el pre-contacto 15 tiene una temperatura de entrada óptima para la reacción de oxidación que, cuando se utiliza un catalizador de pentóxido de vanadio, es aproximadamente 425°C y, por otro lado, tiene un contenido en dióxido de azufre y trióxido de azufre adecuado para evitar un aumento de la temperatura a un nivel por encima del umbral de 640°C, perjudicial para el catalizador. Simultáneamente, la reacción es controlada por el contenido en dióxido de azufre y trióxido de azufre de manera que el contenido en dióxido de azufre del gas de proceso después de la etapa de pre-contacto es adecuado para una operación energéticamente óptima de los contactos principales 2, 3 convencionales, pero no excede de 13% en volumen. La temperatura del gas a la salida se ajusta principalmente a través de la corriente de gas re-circulada. La temperatura del gas a la salida del pre-contacto se mide (valor real), se compara con el valor nominal y se ajusta de acuerdo con el flujo de gas de la corriente parcial re-circulada (cantidad variable), mediante el accionamiento de una válvula o similar. Al aumentar el flujo de gas re-circulante, el contenido en dióxido de azufre del gas que penetra en el pre-contacto 15 se reduce, mientras que al mismo tiempo se incrementa la concentración de trióxido de azufre, resultando, por lo tanto, en una conversión de dióxido de azufre más baja en la etapa de contacto y, por lo tanto, en una temperatura de salida del gas inferior. Para satisfacer las condiciones mencionadas anteriormente, los flujos de gas correspondientes se ajustarán de manera que el contenido en dióxido de azufre del gas diluido suministrado a la torre de secado de gas 1, esté preferiblemente entre 13 y 40% en volumen, más preferiblemente entre 20 y 30% en volumen, y que la mezcla gaseosa alimentada al pre-contacto 15 tenga un contenido en dióxido de azufre entre 15 y 21% en volumen y un contenido en trióxido de azufre entre 1 y 5% en volumen.

A través de la tubería 21, el gas descargado del pre-contacto 15 es alimentado entonces al pre-absorbedor 16, en el que el trióxido de azufre formado en el pre-contacto 15 es absorbido en ácido sulfúrico concentrado. El gas que sale del pre-absorbedor 16 tiene preferiblemente un contenido en dióxido de azufre entre 8 y 12% en volumen y es alimentado por la tubería 9 a los contactos principales 2,3 en los que el gas es procesado adicionalmente de manera similar a como se ha descrito con referencia a la Fig. 1, a excepción de la re-circulación de la corriente parcial T. Las cantidades de ácido sulfúrico generadas en los tres absorbedores 4, 5, 16 se combinan y descargan de la planta a través de la tubería de productos 14.

En comparación con una planta convencional tal como se muestra en la Fig. 1 y con un flujo de gas igual a través del primer contacto principal 2 (contacto primario), esta planta permite el procesamiento de un flujo de gas pirometalúrgico incrementado en un 50% (correspondiente a un incremento en la producción de metal de 50%) y, por consiguiente, la producción de una cantidad de ácido sulfúrico también incrementada en un 50% por unidad de tiempo. A medida que el equipo adicional se limita al pre-contacto 15, el pre-absorbedor 16 y la tubería de re-circulación 19 que incluye el control correspondiente, los costos de capital para volver a montar una planta convencional de acuerdo con la invención son sustancialmente más bajos que los costos implicados con una nueva planta convencional que se requeriría para equiparar el incremento de 50% de capacidad. En analogía, el costo de capital requerido para una nueva planta de acuerdo con la invención también sería significativamente más bajo que los implicados con la nueva planta diseñada para una capacidad equivalente de diseño convencional.

Aparte de los costos más bajos implicados con la planta, otra ventaja de la planta de la invención da como resultado costos de funcionamiento sustancialmente más bajos en comparación con una planta convencional, lo cual se debe tanto a los menores requisitos de energía eléctrica específicos como, sobre todo, a un mayor grado de energía térmica recuperable específica.

Otra ventaja implicada con el proceso de la invención reside en el hecho de que, en base al procesamiento de gases de alimentación con una alta concentración de SO₂ y, a resultas de ello, una alta concentración de SO₃ después de la oxidación, es posible una producción directa de óleum con un alto contenido en SO₃ libre de, p. ej., más del 35%. En las plantas convencionales con concentraciones de gas de alimentación de SO₂ por debajo de 13% en volumen, este óleum sólo puede ser fabricado mediante instalaciones adicionales tales como los sistemas de destilación y condensación.

Además de ello, el proceso de la invención permite una recuperación de calor a baja temperatura eficiente y de bajo costo. La absorción de SO₃ y la formación de ácido sulfúrico concentrado es exotérmica y generalmente requiere la descarga de grandes cantidades de calor (aproximadamente de 2 millones de kJ por tonelada producida de H₂SO₄), p. ej., mediante agua de refrigeración. Mediante el empleo de los denominados sistemas de recuperación de calor, una parte sustancial de dicho calor se puede convertir en vapor de agua de baja presión. Esta porción se incrementa con el aumento de la concentración de SO₂ en el gas de alimentación, de modo que el proceso de la invención ofrece ventajas significativas.

En oposición al sistema mostrado en la Fig. 2, la planta de acuerdo con la Fig. 3 comprende un pre-contacto 15 con dos etapas de contacto 22₁, 22₂. También en esta realización, la tubería de re-circulación 19 se ramifica de la tubería 21 procedente de la segunda etapa de pre-contacto 22₂ y conduce al pre-absorbedor 16 y termina en la tubería 20

que conduce al pre-contacto 15. De nuevo, las etapas de pre-contacto 22₁, 22₂ tienen preferiblemente el mismo catalizador que las etapas individuales 6₁ a 6₅ de los contactos principales 2, 3.

Esta planta, en comparación con la mostrada en la Fig. 1, permite también un aumento de la capacidad de aproximadamente 50%. Otra ventaja de este sistema es el desacoplamiento completo de la disposición de pre-contacto que consiste en el pre-contacto 15, la tubería de re-circulación 19 y el pre-absorbedor 16 de la disposición que presenta una planta convencional aguas abajo del mismo. Esto conduce a una reducción adicional del coste de capital para ambos, una nueva planta, así como para volver a montar una planta existente. También de acuerdo con esta realización, se reduce el flujo total de gas que pasa a través de los dos contactos principales 2, 3, de modo que los ahorros obtenidos de ese modo en los contactos principales 2, 3 compensará los costes extra para el pre-contacto.

El sistema mostrado en la Fig. 4 varía de la realización de la Fig. 2, debido a que el ácido sulfúrico formado en el pre-absorbedor 16 no se combina con el ácido generado en los absorbedores intermedio 4 y final 5 de aguas abajo, sino que se descarga por separado de la planta a través de la tubería 23. Las impurezas contenidas en los gases de alimentación son separadas casi por completo haciendo pasar el ácido sulfúrico a la primera etapa de pre-absorción 16. Por lo tanto, el ácido sulfúrico generado en el absorbedor intermedio 4 y en el absorbedor final 5, que corresponde aproximadamente al 30% de la cantidad total de ácido sulfúrico generado en la planta, es de una calidad superior en comparación con el ácido sulfúrico generado en los absorbedores de un sistema convencional, sin necesidad de medidas de costos relevantes en la purificación de gas, mejorando con ello adicionalmente la economía del proceso.

En el proceso de acuerdo con la Fig. 4, una torre de post-secado 24 adicional está prevista aguas arriba del pre-contacto 15, permitiendo así un aumento adicional de la parte del ácido de calidad superior.

En el sistema mostrado en la Fig. 5, en comparación con el de la Fig. 4, está prevista una tubería de derivación 25 con una válvula ajustable 30 o similar entre el pre-contacto 15 y el primer contacto principal 2 (contacto primario), a través del cual (tubería de derivación) se puede conducir una parte de los gases del proceso procedentes del pre-contacto 15, pasando por el pre-absorbedor 16, a la etapa de contacto 2 aguas abajo del sistema convencional, permitiendo de este modo que la parte de ácido sulfúrico de calidad superior sea elevada más en comparación con el proceso mostrado en la Fig. 4, a saber, hasta el 60%. Mediante la instalación de una segunda torre de secado de gas 24, la parte de ácido de calidad superior se puede incrementar adicionalmente.

El sistema mostrado en la Fig. 6 varía de la realización de acuerdo con la Fig. 2, debido a que está prevista una tubería de derivación 26 que conduce alrededor del pre-contacto 15 y el pre-absorbedor 16, a través de la cual (tubería de derivación) el gas de alimentación, en su totalidad o en parte, aguas abajo del pre-calentamiento, se puede hacer pasar directamente al primer contacto principal (2) (contacto primario), como es el caso en un sistema convencional.

Un diseño de proceso de este tipo es ventajoso, cuando el sistema se hace funcionar, a lo largo de un cierto período de tiempo, con gases de alimentación de diferentes concentraciones de dióxido de azufre. En particular, los gases de escape generados durante la conversión pirometalúrgica de, p. ej., metal blanco en blíster, contienen bajas concentraciones de SO₂ (p. ej., 5-15% en volumen de SO₂). Tales gases de menor concentración se generan, sujetos al proceso metalúrgico empleado y, o bien se producen como flujos periódicos/discontinuos (proceso discontinuo, p. ej., Convertidor Peirce Smith) o como flujos continuos (p. ej., Convertidor Outokumpu Flash), empleando los procesos metalúrgicos de funcionamiento continuo aire enriquecido en oxígeno, proporcionando también gases de escape de una mayor concentración de dióxido de azufre entre 20 y 30% en volumen.

Al procesar los gases de una baja concentración, p. ej., los gases de alimentación con hasta aproximadamente 13% en volumen o menos de dióxido de azufre, se oxidaría demasiado dióxido de azufre en la etapa de pre-contacto 15, con el resultado de que el gas de proceso suministrado al primer contacto principal 2 (contacto primario) tendría una concentración de SO₂ insuficiente para el funcionamiento autotérmico, es decir, la concentración de SO₂ residual sería demasiado baja para mantener el equilibrio térmico.

En oposición a ello, en el sistema de acuerdo con la presente realización también gases de alimentación de baja concentración pueden ser procesados alcanzando resultados satisfactorios, al hacer pasar solamente una cantidad de gas con contenido en SO₂ al pre-contacto 15 como la que se requiera para obtener un gas de entrada a la primera etapa 6₁ de contacto principal (contacto primario) de no menos de 5-6% en volumen de dióxido de azufre, mientras que este último gas se forma después de combinar la corriente parcial que se hace pasar a través de la tubería de derivación 26 y la corriente parcial conducida a través del pre-contacto 15. En este diseño del proceso, se continúa la re-circulación de gas y a través del suministro continuo de gas con contenido en SO₂, el pre-contacto 15

se mantiene a la temperatura de reacción requerida. Esto es ventajoso para el potencial tratamiento subsiguiente de los gases de alta concentración. La cantidad de gas que fluye a la tubería de derivación 26 puede ser controlada por la concentración de dióxido de azufre deseada de gas alimentado a la primera etapa de contacto principal (contacto primario), mientras que el flujo de re-circulación se reduce a un mínimo.

5 En la planta tal como se muestra en la Fig. 7, la disposición de pre-contacto, es decir, el pre-contacto 15, el pre-absorbedor 16 y la tubería de re-circulación 19, están completamente desacoplados del sistema convencional dispuesto aguas abajo. Además, el proceso comprende un sistema de suministro separado que consiste en una tubería de gas de alimentación 27, una torre de secado de gas 28 y un intercambiador de calor (no mostrado) para los gases de alimentación de un bajo contenido en dióxido de azufre que son alimentados directamente al primer contacto principal 2 (contacto primario). Por lo tanto, es posible en esta realización procesar simultáneamente un gas de alta concentración y un gas de baja concentración, debido a que el gas de alimentación de alta concentración, p. ej., procedente de un fundidor de Cu, se hace pasar primero a través del pre-contacto 15 y el pre-absorbedor 16 de aguas abajo, antes de combinar el gas de proceso así generado del contenido menor en dióxido de azufre, con el gas de alimentación de baja concentración suministrado a través de la tubería 29, p. ej., procedente del convertidor Peirce-Smith, y alimentar este gas combinado al contacto principal 2 (contacto primario). Mediante el control del flujo de gas de re-circulación, la temperatura de salida de gas en el pre-contacto puede mantenerse a una temperatura inferior a 640°C y también se puede manipular la concentración de SO₂ en la entrada al contacto principal 2 (contacto primario).

20 A diferencia de las formas de realización de la invención anteriormente descritas, la disposición mostrada en la Fig.8 no tiene un pre-contacto 15, sino que se distingue de la disposición convencional por la tubería de re-circulación 19 equipada con un soplador de gas caliente 18 y una tubería de alimentación 17 para el oxígeno técnico dispuesta aguas arriba de la torre de secado de gas 1.

En este proceso, la mezcla secada y pre-calentada de gas de alimentación de alta concentración, oxígeno técnico, aire de dilución y gas de re-circulación que, en la práctica de la invención, contiene más de 13% en volumen de SO₂, es admitido directamente al contacto principal 2 (contacto primario) y es conducido a través de las etapas de contacto individuales 6₁ a 6₅ de los dos contactos principales 2, 3, efectuándose en el absorbedor intermedio 4 un enfriamiento intermedio entre las etapas individuales 6 y la absorción intermedia del trióxido de azufre. Preferiblemente, las corrientes de gas están ajustadas de modo que el gas de proceso suministrado a la primera etapa de contacto 6₁ tiene un contenido en dióxido de azufre entre 13 y 20% en volumen y un contenido en oxígeno entre 7 y 20% en volumen. La temperatura de salida del gas de proceso que sale de la primera etapa de contacto 6₁ se puede ajustar de nuevo por la cantidad de gas de re-circulación, de modo que no se supera un valor de 640°C. Aunque la emisión de SO₂ en este diseño del proceso será ligeramente mayor que en la de acuerdo con la Fig. 1, se sigue cumpliendo la normativa de protección medioambiental aplicable.

35 Como una opción, el sistema puede estar equipado con un sistema de lavado de gases adicional, mientras que el gas descargado del absorbedor final 5, antes de penetrar en la pila 13, se somete a un denominado sistema de lavado de gas de cola. De forma adecuada, se emplean peróxido de hidrógeno H₂O₂ (Proceso Peracidox) u otros procesos alcalinos comunes, utilizando amoníaco NH₃ o hidróxido de sodio NaOH como un agente para neutralizar SO₂. Esto puede compensar la desventaja de la emisión de SO₂ inicialmente más alta a discreción del usuario o de acuerdo con los requisitos legales.

40 Esta disposición produce aproximadamente 30% más ácido sulfúrico por unidad de tiempo en comparación con el sistema convencional mostrado en la Fig. 1, haciéndose pasar un flujo de gas prácticamente idéntico a través del contacto principal 2 (contacto primario). A medida que se restringe el equipo adicional a la tubería de re-circulación 19 y la tubería de alimentación 17 para el oxígeno técnico, los costos de capital para volver a montar una planta convencional son sustancialmente inferiores a los costos implicados con un nuevo sistema convencional de 30% de capacidad.

45 En analogía a ello, también el costo de una nueva planta de acuerdo con la invención de una capacidad equivalente es significativamente más bajo que el de una nueva planta convencional diseñada para la misma capacidad. El ajuste del costo de capital al 100% para una nueva planta convencional, una nueva planta de una capacidad incrementada en un 30% costaría aproximadamente 120%, mientras que el costo implicado con un sistema de acuerdo con la presente realización equivaldría a sólo aproximadamente el 110%.

Aparte de los costes de inversión más bajos, otra ventaja del sistema de acuerdo con la invención es el costo de funcionamiento significativamente más bajo, que se debe a una menor demanda específica de energía eléctrica y a una recuperación específica más alta de energía térmica. Por lo tanto, además de los costes de explotación más

bajos, el proceso de la invención resulta en costos sustancialmente reducidos de capital y, por lo tanto, una disminución significativa de los costes totales de fabricación o de procesamiento del ácido sulfúrico producido.

La Fig. 9 muestra una forma de realización típica y práctica del proceso de la invención con detalles de la refrigeración intermedia y la gestión la energía del sistema.

- 5 Gas purificado procedente de un sistema de limpieza de gas húmedo 900 es alimentado a la torre de secado de gas 901 (80,900 Nm³/h; 22,25% en volumen de SO₂; 12,39% en volumen de O₂) con una relación molar de O₂/SO₂ de solamente 0,557, es decir, ligeramente por encima del requisito estequiométrico de 0,5. Por medio de un soplador principal 902, el gas es presurizado en una medida adecuada para superar toda la resistencia del gas del sistema dispuesto aguas abajo. El gas penetra en el intercambiador de calor 903 a una temperatura de 100°C. Este
10 intercambiador de calor está diseñado preferiblemente como una combinación de un intercambiador principal vertical y la parte sacrificial horizontal. El gas se calienta en él a aproximadamente 154°C antes de penetrar en el recipiente de convertidor 905 (pre-contacto 15) a través del conducto de gas 904. Se hace pasar entonces al lado del tubo del intercambiador de calor 906, desde donde sale a una temperatura de 452°C. En la parte inferior, este gas se mezcla con gas re-circulante de la tubería 914, antes de que la mezcla gaseosa resultante se alimente al primer pase (capa) (B1) del pre-contacto 15. Las cantidades de gas mezclado a 105,900 Nm³/h (18,45% en volumen de SO₂; 10,47% en volumen de O₂; 4,29% en volumen de SO₃) alimentado a dicho pase (capa) (B1).

- El gas penetra en el primer pase (capa) (B1) desde abajo, abandonando el mismo a una temperatura de 639°C antes de penetrar en el lado de la envoltura del intercambiador de calor interno 906 en el que el gas, antes de penetrar en el segundo pase (capa) del pre-contacto (B2) se enfría a 445°C. En este pase (capa), el gas es
20 calentado a 561°C, abandonando el recipiente del convertidor 905 a través del conducto de gas 908 y penetrando en la caldera de vapor 909. Parte del calor se separa del sistema y se utiliza para la generación de vapor de agua. El gas abandona la caldera a una temperatura de 211°C. A través del conducto 913, una pequeña parte de dicho gas (25,000 Nm³/h) es suministrada al soplador de re-circulación 911 y, además, a través del conducto 914 a la citada parte de fondo para la mezclado antes de penetrar en el primer pase (capa) (B1).

- 25 En paralelo a la caldera 909, el resto del gas (74,047 Nm³/h) es hecho pasar a través del conducto 912 en el intercambiador 903 de calor antes mencionado, es enfriado en él a 170°C y es alimentado a un pre-absorbedor 916 a través del conducto 915. El SO₃ (18,17% en volumen) contenido en el mismo es absorbido, estando diseñado el absorbedor, a la vista de la alta concentración de SO₃, preferiblemente como un absorbedor de tipo venturi. A través de la absorción de SO₃, el volumen de gas se reduce a 60,595 Nm³/h (7,54% en volumen de SO₂; 5,20% en volumen de O₂). En comparación, el flujo de gas en el conducto 917 es ahora sólo de aproximadamente el 57% del flujo de gas a través del pre-contacto (B1).

- Los gases abandonan el pre-absorbedor a una temperatura de 80°C a través del conducto 917 para ser pre-calentados en el subsiguiente intercambiador de calor 918, diseñado preferiblemente como recipientes divididos similares a 903. El recipiente convertidor 905 puede ser de un diámetro sustancialmente menor en la zona de los
35 pases (capas) (B3) y (B4), dado que la cantidad de gas es sustancialmente menor que en comparación con los pases (B1) y (B2). El gas precalentado a 282°C es ahora re-introducido a través del conducto 919 en el recipiente convertidor 905 a calentar en el lado del tubo del intercambiador de calor interno 907 a la temperatura de entrada requerida de 425°C para el primer pase (capa) de contacto (B3) del contacto primario. El gas fluye a través de dicho pase de catalizador (B3), de preferencia desde la parte inferior a la parte superior desde donde se descarga a una temperatura de 573°C. El gas se enfría a continuación en el lado de la envoltura del intercambiador de calor 907 a una temperatura de 440°C, que es adecuada para penetrar en el segundo pase (capa) del contacto primario (B4). La catálisis continua está calentando el gas a 488°C antes de ser descargado a través del conducto 920 desde el recipiente convertidor 905, y es alimentado al segundo recipiente convertidor 921. El gas es conducido al lado de la envoltura del intercambiador de calor interno 922 y es enfriada en él a 430°C antes de penetrar en el tercer pase de
40 contacto (capa) del contacto primario (B5). El gas abandona este pase a 445°C y es descargado desde el recipiente convertidor 921 a través de la tubería 924 en el intercambiador de calor 925, preferiblemente diseñado como un recipiente dividido similar a 903.

- El gas, en el intercambiador de calor 925, es enfriado a 237°C antes de admitido, a través del conducto 926, al economizador 927, en donde se separa de nuevo el calor excesivo del sistema y preferiblemente convierte en agua o vapor de agua. Después de enfriar en el economizador 927 hasta 170°C, el gas, a través del conducto 928, es
50 hecho pasar al absorbedor intermedio 929 en el que el SO₃ generado es absorbido (7,35% en volumen de SO₃). Separado del SO₃, el gas abandona el absorbedor intermedio 929 a una temperatura de 80°C a través del conducto 930 a un caudal de 54,119 Nm³/h (0,51% en volumen de SO₂; 1,77% en volumen de O₂) a ser alimentado al intercambiador de calor 925 para ser pre-calentado para el subsiguiente contacto posterior o secundario.

El gas abandona el intercambiador de calor 925 a una temperatura de 316°C a través del conducto 931. Antes de volver a entrar en el recipiente convertidor 921, el gas es dividido en dos corrientes parciales 932 y 933. La primera corriente de gas parcial 933 es calentada a 410°C en el lado del tubo del intercambiador de calor interno 922, mientras que la segunda corriente parcial 932 en el intercambiador de calor 923 dispuesto internamente es calentada también en el lado del tubo a 410°C. Las dos corrientes parciales se vuelven a combinar en el recipiente convertidor 921 antes de ser alimentadas al primer pase (capa) del contacto secundario (B6). Después de pasar a través de dicha etapa de catalizador, el gas, a una temperatura de 426°C, penetra en el intercambiador de calor interno en el lado de la envoltura del mismo, en donde es enfriado antes de penetrar en el segundo pase (capa) del contacto secundario (B7), a una temperatura de 410°C. La conversión adicional del SO₂ residual resultará en un aumento de temperatura de menos de 1°C y, subsiguientemente, el gas sale del recipiente convertidor 921 a través del conducto 934 a una temperatura de 410°C.

El gas es ahora alimentado al intercambiador de calor 918 en donde es enfriado a una temperatura de 172°C para ser hecho pasar, después de ello, a través del conducto 935, al absorbedor final 936 en donde el SO₃ residual (0,5% en volumen de SO₃) es absorbido, siendo entonces descargado el gas a la atmósfera a una temperatura de 80°C a través del conducto 937 y la pila 938. El flujo de gas asciende aquí a 53,707 Nm³/h con un contenido residual teórico de SO₂ de 170 ppm vol., correspondientes a 0,33 t de SO₂ por t de H₂SO₄.

La invención se describirá ahora con referencia a siete ejemplos que demuestran pero no limitan la idea de la invención, y un ejemplo comparativo.

En todos los ejemplos y en el ejemplo comparativo se ha utilizado el mismo gas de alimentación generado pirometalúrgicamente de la siguiente composición:

36% en volumen de SO₂
4,5% en volumen de O₂
2% en volumen de CO₂
57,5% en volumen de N₂

En esta medida, el gas de alimentación en el ejemplo de referencia 1 ha sido procesado para generar ácido sulfúrico en una planta del estado de la técnica de acuerdo con la Fig. 1, y en los ejemplos 2 a 8 ha sido procesado para generar ácido sulfúrico en una planta de la invención correspondiente a la Figura que tiene el número respectivo.

Los caudales y las composiciones de las corrientes de gas relevantes en las secciones individuales de la planta, y las cantidades de ácido sulfúrico generado y trióxido de azufre absorbido se resumen en la Tabla 1 con respecto a los números recogidos en la columna 1 de la Tabla 1 con respecto a las corrientes de sustancia individuales correspondientes a los caracteres de referencia de las secciones de planta utilizadas en los dibujos tales como conductos/tuberías, absorbedores, etc., a través de las cuales se hacen pasar las corrientes correspondientes.

La Tabla 2 en relación con los ejemplos individuales presenta las temperaturas en los pases de contacto/capas individuales y las respectivas conversiones de la reacción de oxidación.

Por último, la Tabla 3 en relación con los ejemplos individuales resume los consumos específicos de utilidades y emisiones.

Tal como se demuestra en la Tabla 1, todos los procesos llevados a cabo en la práctica de la invención, excepto para el ejemplo 6, producen más ácido sulfúrico por unidad de tiempo que el proceso del estado de la técnica anterior. Esto se atribuye particularmente al hecho de que en el proceso de la invención, a la vista del menor requisito de dilución del gas, se puede procesar por unidad de tiempo una cantidad de gas de alimentación 50% mayor en comparación con el proceso del ejemplo de referencia 1.

Según lo revelado por la Tabla 2, la temperatura de salida de gas en los ejemplos de la invención, también en el respectivamente primer pase/capa de contacto en el que se aplica el gas de contacto que tiene un contenido en dióxido de azufre de más de 13% en volumen, se puede ajustar fácilmente por debajo de un valor crítico en relación con el catalizador de pentóxido de vanadio, efectuándose el control, en particular, mediante el ajuste de la cantidad de gas de re-circulación.

Finalmente, la Tabla 3 muestra que en casi todos los ejemplos de la invención, los costos de funcionamiento estaban por debajo de los del ejemplo de referencia. En particular, se podría lograr una recuperación de calor

específica significativamente mayor por los procesos de los ejemplos 2 a 5 y 8. Al mismo tiempo, los valores de emisión específicos también estaban por debajo de los del ejemplo de referencia.

Lista de Caracteres de Referencia

5	1	torre de secado de gas
	2	primer contacto principal (contacto primario)
	3	segundo contacto principal (contacto secundario)
	4	absorbedor intermedio
	5	absorbedor final
10	6	etapa de contacto principal
	7	conducto/tubería de gas que conduce a la torre de secado de gas
	8	tubería de alimentación para la dilución de aire
	9	tubería de alimentación que conduce al primer contacto principal (contacto primario)
	10	conducto/tubería de gas que conduce al absorbedor intermedio
15	11	tubería de alimentación que conduce al segundo contacto principal (contacto secundario)
	12	conducto/tubería que conduce al absorbedor final
	13	pila
	14	tubería de descarga de producto
	15	pre-contacto
20	16	pre-absorbedor
	17	tubería de alimentación para el oxígeno técnico
	18	soplador de gas caliente
	19	conducto/tubería de re-circulación
	20	tubería de alimentación que conduce al pre-contacto
25	21	conducto/tubería de gas que conduce al pre-absorbedor
	22	etapa de pre-contacto
	23	conducto/tubería de descarga del pre-absorbedor
	22	etapa de pre-contacto
	23	conducto/tubería de descarga del pre-absorbedor
30	24	torre de secado posterior
	25	conducto/tubería de derivación alrededor del pre-absorbedor
	26	conducto/tubería de derivación alrededor del pre-contacto
	27	tubería de alimentación para gas de alimentación que contiene menos de 13% en volumen de SO ₂
	28	torre de secado de gas secundario
35	29	tubería de alimentación
	30	válvula
	T	corriente parcial re-circulante

40

Tabla 1 (Datos de Gases)

	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Gas de partida (gas fuerte pirometalúrgico)								
Concentraciones:								
SO ₂ (% en vol.)	36	36	36	36	36	14	36	36
O ₂ (% en vol.)	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
CO ₂ (% en vol.)	2	2	2	2	2	2	2	2
N ₂ (% en vol.)	57,5	57,5	57,5	57,5	57,5	57,5	57,5	57,5
Caudal Nm ³ /h	50000	75000	75000	75000	75000	75000	50000	65000
8 Aire de dilución								
Nm ³ /h	97000	25000	24000	25000	25000	24000	25000	51000
17 Oxígeno técnico (90 % O ₂)								
Nm ³ /h	0	7900	7300	7900	7900	0	0	5300
4 Gas después del secador de gases								
SO ₂ (% en vol.)	12,24	25,02	25,4	25,02	25,02	10,61	24	19,29
O ₂ (% en vol.)	15,32	14,56	14,07	14,56	14,56	8,48	9,97	15,13
CO ₂ (% en vol.)	0,68	1,39	1,41	1,39	1,39	1,52	1,33	1,07
N ₂ (% en vol.)	71,75	59,03	59,11	59,93	59,03	79,4	64,7	64,51
Nm ³ /h	147000	107900	106300	107900	107900	99000	75000	121300
O ₂ / SO ₂	1,25	0,58	0,55	0,58	0,58	0,80	0,6227381	0,78
19 Gas de re-circulación								
SO ₂ (% en vol.)	-	0,7	7,15	0,7	1,26	0,42	8,54	1,67
SO ₃ (% en vol.)	-	10,69	20,99	10,69	16,63	8,94	17,64	19,57
O ₂ (% en vol.)	-	2,86	4,86	2,86	2,95	3,50	1,85	6,64
CO ₂ (% en vol.)	-	1,97	1,56	1,97	1,82	1,63	1,45	1,18
N ₂ (% en vol.)	-	83,77	65,44	83,77	77,35	85,5	70,52	70,94
20 Gas al pre- contacto								
SO ₂ (% en vol.)	-	17,11	20,06	17,11	18,25	8,24	20,49	-
SO ₃ (% en vol.)	-	3,48	6,15	3,48	4,75	2,08	4	-
O ₂ (% en vol.)	-	10,75	11,38	10,75	11,25	7,32	8,13	-
CO ₂ (% en vol.)	-	1,58	1,46	1,58	1,51	1,54	1,36	-
N ₂ (% en vol.)	-	67,08	60,97	67,08	64,25	80,82	66,02	-
Nm ³ /h	-	159900	150300	159900	150900	25800	97000	-

(continúa)

Nº	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
9 Gas al pre- contacto principal (contacto primario) SO ₂ (% en vol.) SO ₃ (% en vol.) O ₂ (% en vol.) CO ₂ (% en vol.) N ₂ (% en vol.) Nm ³ /h	12,24 0 15,32 0,68 71,75 147000	10,79 0 7,89 1,87 79,45 134999	9,05 0 6,15 1,98 82,83 75869	10,79 0 7,89 1,87 79,45 134999	11,47 5,46 8,05 1,73 73,29 132280	8,94 0 7,72 1,56 81,78 102394	9,02 0 7,76 0,94 82,28 106673	16,08 3,56 13,59 1,09 65,68 148300
11 Gas al segundo contacto principal (contacto secundario) SO ₂ (% en vol.) SO ₃ (% en vol.) O ₂ (% en vol.) CO ₂ (% en vol.) N ₂ (% en vol.) Nm ³ /h	0,58 0 11,32 0,83 87,28 120852	0,79 0 3,2 2,21 93,8 67898	0,65 0 2,07 2,27 95,01 66142	0,79 0 3,2 2,21 93,8 67898	1,51 0 3,54 2,18 92,77 68656	0,47 0 3,85 1,79 93,9 83720	0,48 0 3,85 1,08 94,59 92794	2,07 0 8,26 1,47 88,2 88711
Gas de escape a la pila Nm ³ /h SO ₂ (ppm) Reacción %	119807 145 99,91	67109 194 99,95	65110 201 99,95	67109 194 99,95	67123 306 99,92	83142 100 99,92	92140 102 99,96	85967 270 99,90
14 H ₂ SO ₄ calidad estándar t/d	1935	2902	2902	1973	1321	1128	2338	2514
23 H ₂ SO ₄ calidad superior t/d	-	-	-	929	1580	-	-	-
16 SO ₃ absorbido (pre-absorbedor) kg/ h	-	67111	73641	67111	44958	6967	44339	-
4 SO ₃ absorbido (absorbedor intermedio) kg/ h	63276	29688	23537	29688	50050	30010	33586	78862
5 SO ₃ absorbido (absorbedor final) kg/ h	2529	1910	1529	1910	3711	1397	1582	6641
26 Derivación del pre-contacto SO ₂ (% en vol.)	-	-	-	-	-	10,61	-	-

(continúa)

Nº			Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
O ₂ (% en vol.)	-		-	-	-	-	-	8,48	-	-
CO ₂ (% en vol.)	-		-	-	-	-	-	1,52	-	-
N ₂ (% en vol.)	-		-	-	-	-	-	79,4	-	-
Nm ³ /h	-		-	-	-	-	-	79200	-	-
25 Derivación del pre-absorbedor Nm ³ /h	-		-	-	-	-	53498	-	-	-
Gas débil pirometalúrgico	-		-	-	-	-	-	-	7,5	-
Concentraciones	-		-	-	-	-	-	-	14	-
SO ₂ (% en vol.)	-		-	-	-	-	-	-	0	-
O ₂ (% en vol.)	-		-	-	-	-	-	-	78,5	-
CO ₂ (% en vol.)	-		-	-	-	-	-	-	40000	-
N ₂ (% en vol.)	-		-	-	-	-	-	-	-	-
Caudal Nm ³ /h	-		-	-	-	-	-	-	-	-

TABLA 2. (Temperatura del Convertidor y Conversiones)

		Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Pre-contacto									
1ª etapa (entrada)	T (°C) Conversion SO ₂ (%)	- -	430 16,9	425 23,4	430 16,9	430 20,6	425 20,1	425 16,3	- -
1ª etapa (salida)	T (°C) Conversion SO ₂ (%)	- -	640 55,7	640 56,2	640 55,7	640 56,3	577 71,6	639 49,6	- -
2ª etapa (entrada)	T (°C) Conversion SO ₂ (%)	- -	- -	445 56,2	- -	- -	- -	445 49,6	- -
2ª etapa (salida)	T (°C) Conversion SO ₂ (%)	- -	- -	565 74,6	- -	- -	- -	557 67,4	- -
Contacto primario									
1ª etapa (entrada)	T (°C) Conversion SO ₂ (%)	425 0	425 0	425 0	425 0	425 32,2	425 0	425 0	425 18,1
1ª etapa (salida)	T (°C) Conversion SO ₂ (%)	640 62,2	610 59,9	590 62,8	610 59,9	588 68,1	595 65,3	596 64,9	640 59,7
2ª etapa (entrada)	T (°C) Conversion SO ₂ (%)	445 62,2	440 59,9	435 62,6	440 59,9	440 68,1	440 65,3	440 64,9	445 59,7
2ª etapa (salida)	T (°C) Conversion SO ₂ (%)	534 87,7	517 84,4	498 86,1	517 84,4	517 84,9	501 88,4	502 88,2	556 81,1

(continúa)

Nº		Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
3ª etapa (entrada)	T (°C)	435	430	430	430	430	430	430	435
	Conversión SO ₂ (%)	87,7	84,4	86,1	84,4	84,9	88,4	88,2	81,1
3ª etapa (salida)	T (°C)	464	460	450	460	467	449	449	493
	Conversión SO ₂ (%)	95,0	93,8	93,7	93,8	93,0	95,5	95,4	92,1
Contacto secundario									
4ª etapa (entrada)	T (°C)	415	415	415	415	415	415	415	405
	Conversión SO ₂ (%)	0	0	0	0	0	0	0	0
4ª etapa (salida)	T (°C)	433	439	435	439	450	429	430	467
	Conversión SO ₂ (%)	98	95,7	95,1	95,7	94,6	96,9	96,9	95,2
5ª etapa (entrada)	T (°C)	410	410	410	410	410	410	410	400
	Conversión SO ₂ (%)	98	95,7	95,1	95,7	94,6	96,9	96,9	95,2
5ª etapa (salida)	T (°C)	411	411	411	411	412	410	410	402
	Conversión SO ₂ (%)	98,0	97,6	97	97,6	98,0	97,9	97,91	98,7
Grado de reacción total		99,91	99,95	99,95	99,95	99,92	99,92	99,96	99,90

Tabla 3. Datos Específicos

		Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Requisitos específicos de energía eléctrica	(kWh / t H ₂ SO ₄)	55	52	45	54	52	73	49	45
Recuperación de calor específica del gas	(kWh / t H ₂ SO ₄)	123	165	187	165	184	81	96	185
Requisitos específicos de agua de enfriamiento	(m ³ / t H ₂ SO ₄)	37	32	30	32	31	42	33	31
Emisión específica de SO ₂	(kg SO ₂ / t H ₂ SO ₄)	0,63	0,65	0,32	0,32	0,32	0,50	0,52	0,28
Emisión específica de SO ₃	(kg SO ₃ / t H ₂ SO ₄)	0,045	0,025	0,017	0,016	0,017	0,017	0,053	0,028

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de ácido sulfúrico, en el que un gas de alimentación que contiene dióxido de azufre se hace reaccionar, al menos en parte, con oxígeno en al menos dos etapas de contacto ($6_1, \dots, 6_n$) de contactos principales (2, 3) dispuestos en serie, para generar trióxido de azufre, y en el que el gas con contenido en trióxido de azufre generado es alimentado a un absorbedor (4, 5, 16) y es hecho reaccionar en el mismo para dar ácido sulfúrico, caracterizado por que una corriente parcial (T) del gas con contenido en dióxido de azufre y trióxido de azufre se retira de una etapa de contacto ($6_1, \dots, 6_{n-1}, 22_1, \dots, 22_n$) situada aguas arriba de la última etapa de contacto principal (6_n), en el que dicha corriente parcial (T) se mezcla con el gas de alimentación para formar un gas de contacto que tiene un contenido en dióxido de azufre mayor que 13 % en volumen, y luego se devuelve a una primera etapa de contacto ($6_1, 22_1$), en el que la parte volumétrica de la corriente parcial suministrada al gas de alimentación asciende a entre 15 y 35% del gas de contacto, y en el que la cantidad del gas re-circulado como corriente parcial (T) se ajusta sobre la base de la temperatura a la que el gas abandona la primera etapa de contacto ($6_1, 22_1$), y por que la corriente parcial (T), antes de ser devuelta a la primera etapa de contacto ($6_1, 22_1$), se enfría a una temperatura $< 500^\circ\text{C}$.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el gas de contacto tiene un contenido en dióxido de azufre de 14 a 25 % en volumen.
3. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por que al gas de alimentación se le suministra aire y/u oxígeno técnico, preferiblemente antes de mezclarlo con la corriente parcial (T) y por que la relación O_2 a SO_2 en el gas de contacto, basada partes en volumen del mismo, es menor que 1,2, preferiblemente menor que 0,8.
4. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se prevé un pre-contacto (15) aguas arriba del contacto principal (2, 3), al cual (pre-contacto) se alimenta el gas de contacto, por que un gas de proceso que contiene, en el mejor de los casos, 13% en volumen de dióxido de azufre se retira del pre-contacto (15), y por que dicho gas del proceso se suministra a la primera etapa de contacto (6_1) del contacto principal (2).
5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que el pre-contacto (15) comprende una o dos etapas de pre-contacto ($22_1, 22_2$).
6. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 4 ó 5, caracterizado por que el gas de proceso descargado del pre-contacto (15), antes de ser introducido en el contacto principal (2), se hace pasar a través de un pre-absorbedor (16).
7. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el gas de proceso descargado del primer contacto principal (2), antes de ser introducido en el segundo contacto principal (3), se suministra a un absorbedor intermedio (4).
8. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el gas de proceso descargado del segundo contacto principal (3) se suministra a un absorbedor final (5).
9. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, caracterizado por que al menos parte del gas de proceso descargado del pre-contacto (15), a través de una tubería de derivación (25), se conduce a continuación del pre-absorbedor (15) directamente al contacto principal (2).
10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que el gas descargado del absorbedor final (5) se somete a un lavado de gases, en particular con peróxido de hidrógeno, amoníaco o hidróxido de sodio que forma el agente de neutralización para el dióxido de azufre.
11. Una planta para la producción de ácido sulfúrico, en particular para la realización del proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende al menos dos etapas de contacto ($6_1, \dots, 6_n$) de contactos principales (2, 3) para convertir un gas de alimentación con contenido en dióxido de azufre con oxígeno para generar trióxido de azufre, y comprende al menos un absorbedor (4, 5, 16), en donde al menos una etapa de pre- contacto ($22_1, 22_2$) está situada aguas arriba de la etapa de contacto principal (6_1), y por que la salida de una de las etapas de contacto ($6_1, \dots, 6_{n-1}, 22_1, \dots, 22_n$) situada aguas arriba de la última etapa de contacto (6_n) del contacto principal (3) está conectada a través de una tubería de re-circulación (19) con la entrada de la primera etapa de pre-contacto (22_1), caracterizada por que una unidad de control ajusta la cantidad del gas re-circulado como una

corriente parcial sobre la base de la temperatura a la que el gas abandona la primera etapa de contacto (6₁, 22₁), y por que la tubería de re-circulación (19) incluye un soplador de gas caliente y una caldera de vapor de agua para enfriar la corriente parcial (T), antes de ser devuelta a la primera etapa de contacto (6₁, 22₁), a una temperatura < 500°C.

- 5 12. Una planta de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizada por que la tubería de re-circulación (19) procede de la salida de la última etapa de contacto (6₃) del primer contacto principal (2) y conduce a la entrada del pre-contacto (15).
- 10 13. Una planta de acuerdo con las reivindicaciones 11 ó 12, caracterizada por que la tubería de re-circulación (19) procede de la salida de la última etapa de contacto (22₁, 22₂) del pre-contacto (15) y conduce a la entrada del pre-contacto (15).
14. Una planta de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizada por que el pre-contacto (15) comprende una o dos etapas de pre-contacto (22₁, 22₂), por que el primer contacto principal (2) comprende tres etapas de contacto principal (6₁, 6₂, 6₃), y por que el segundo contacto principal (3) comprende dos etapas de contacto principales (6₄, 6₅).
- 15 15. Una planta de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, caracterizada por que entre el pre-contacto (15) y el primer contacto principal (2) está previsto un pre-absorbedor (16); entre el primer contacto principal (2) y el segundo contacto principal (3) está previsto un absorbedor intermedio (4) y aguas abajo del segundo contacto principal (3) está previsto un absorbedor final (5).
- 20 16. Una planta de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizada por que entre el pre contacto (15) y el primer contacto principal (2) está prevista una derivación (25) que pasa alrededor del pre-absorbedor (16).
17. Una planta de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, caracterizada por que entre las tuberías de entrada (20, 9) del pre-contacto (15) y del primer contacto principal (2) está prevista una derivación (26) que pasa alrededor del pre-contacto (15).

Fig.1

Técnica Anterior

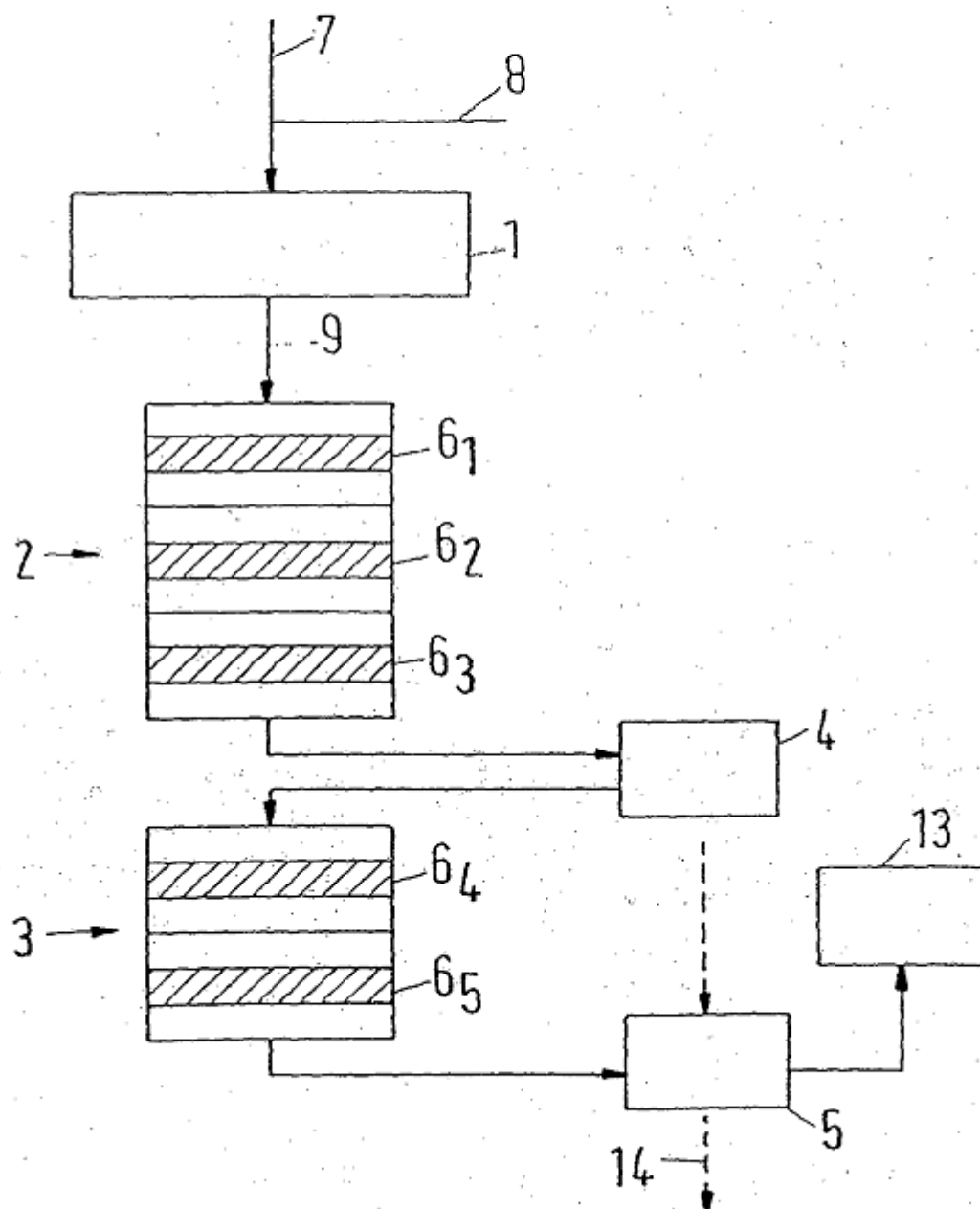


Fig. 2

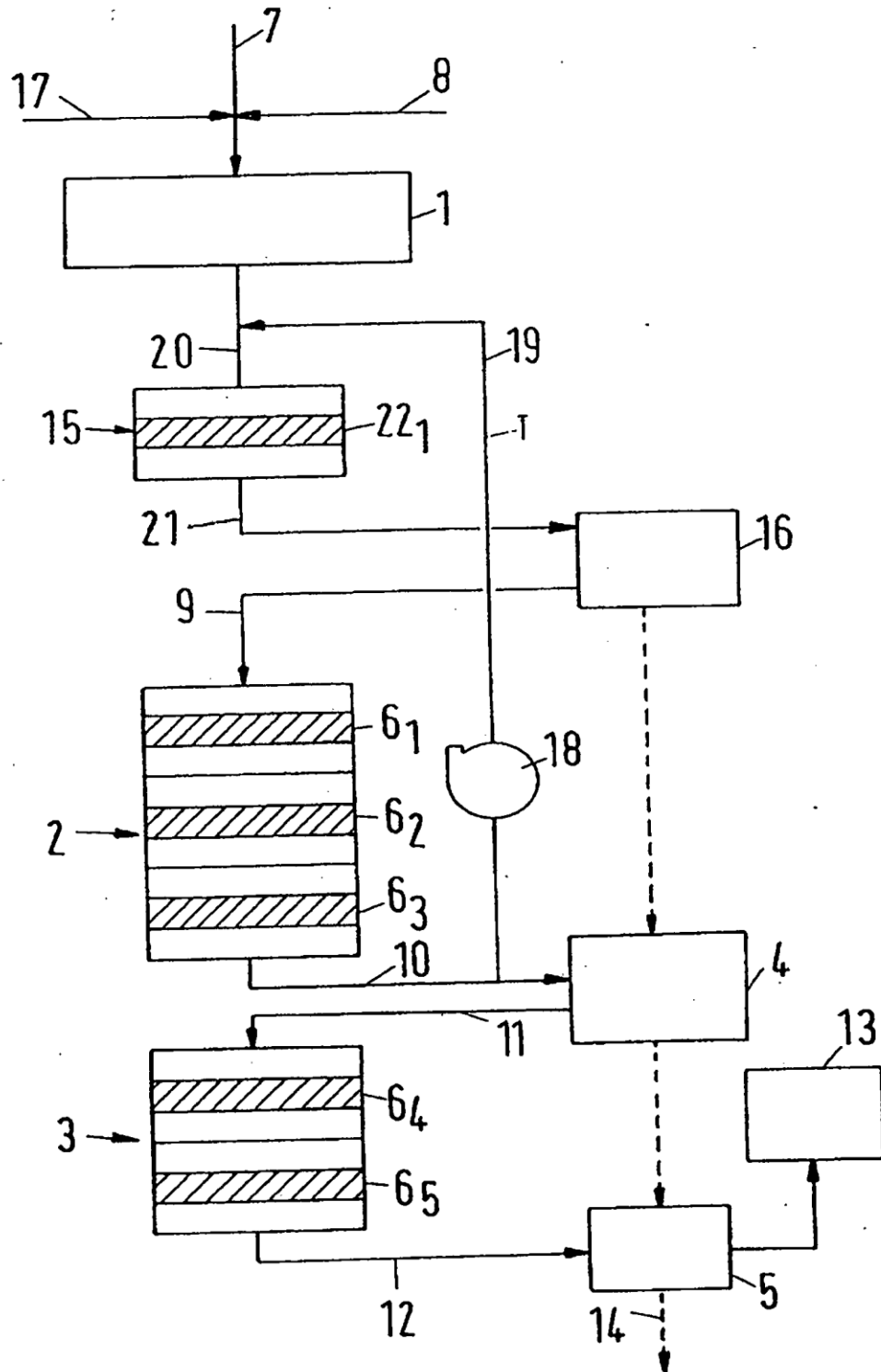


Fig.3

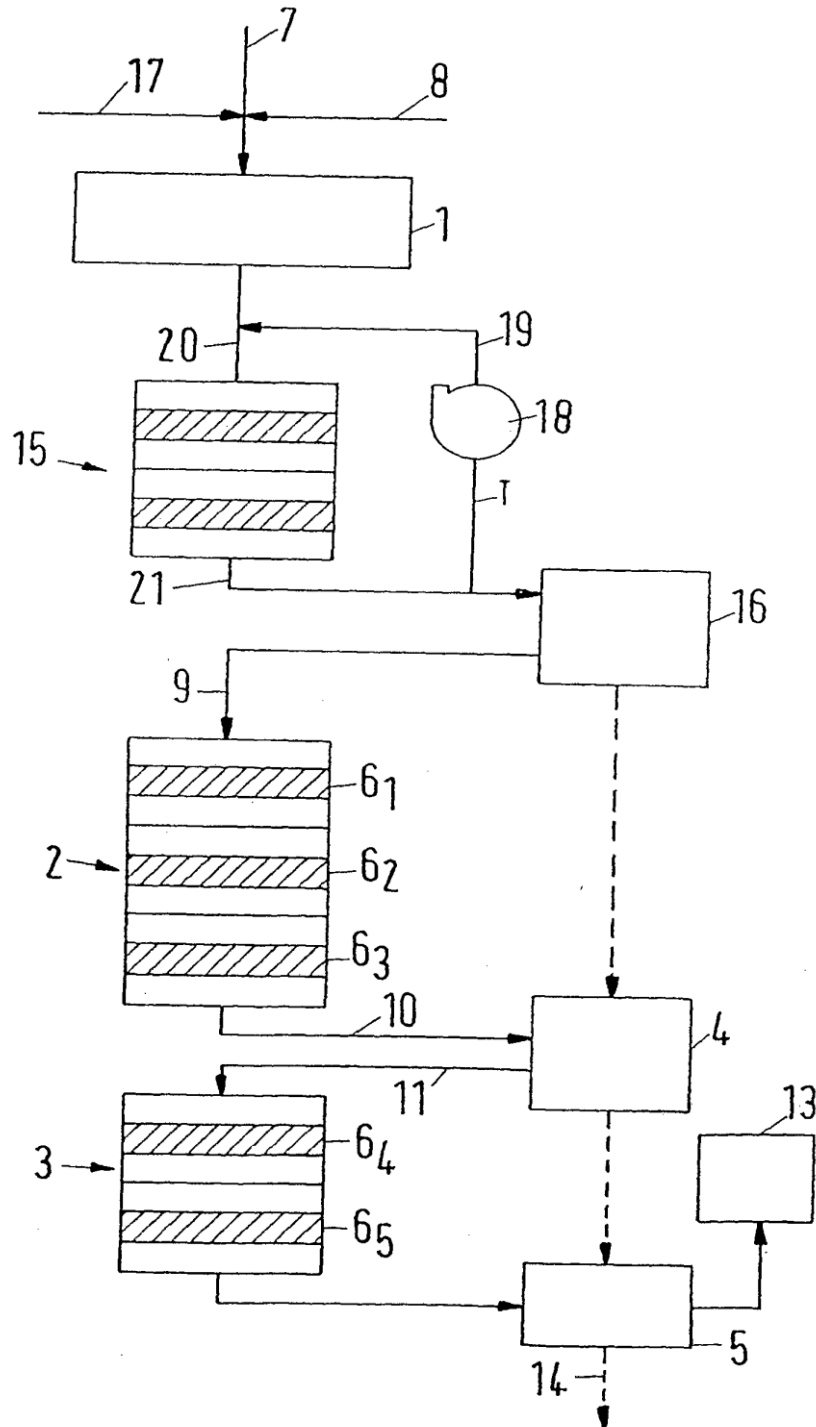


Fig.4

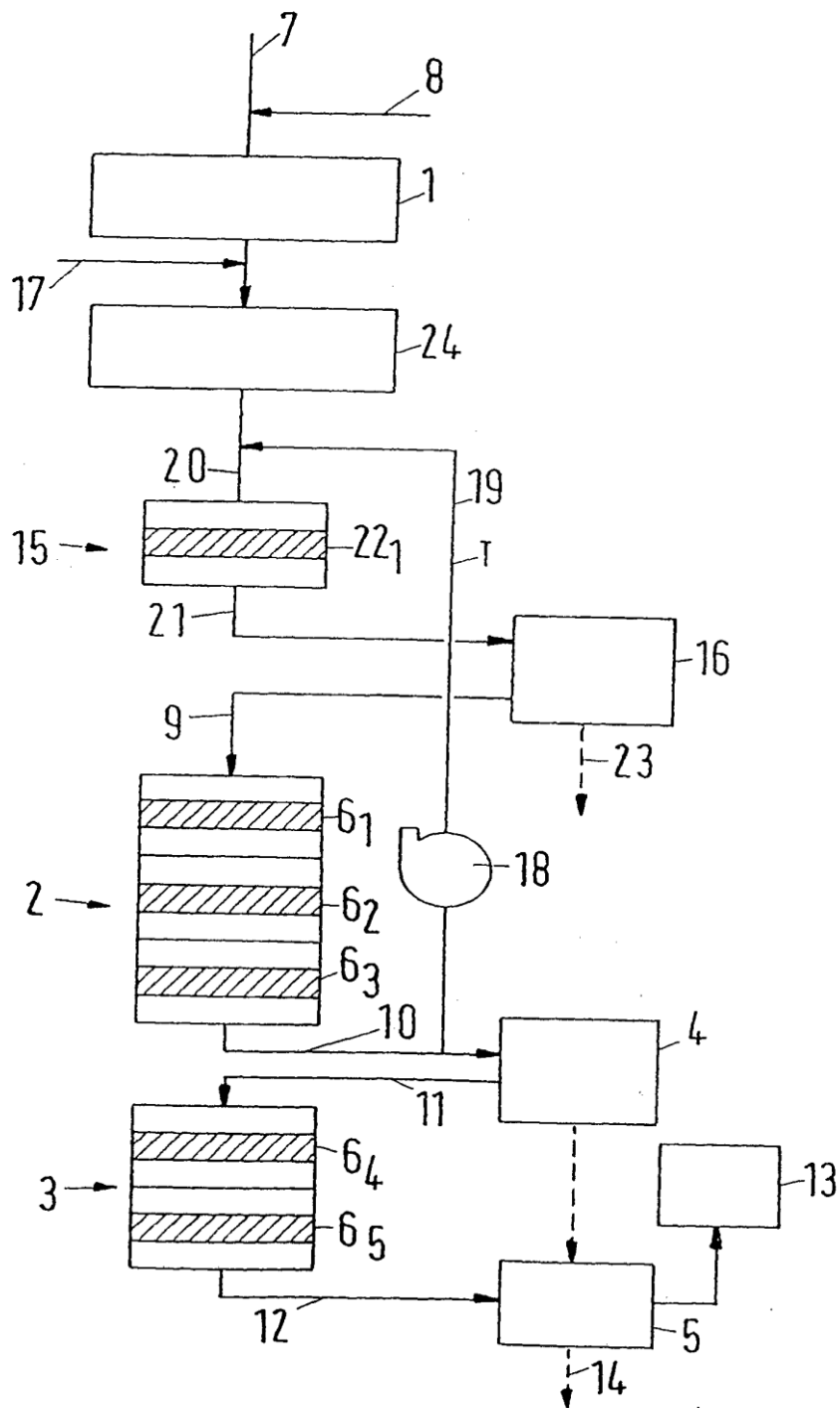


Fig. 5

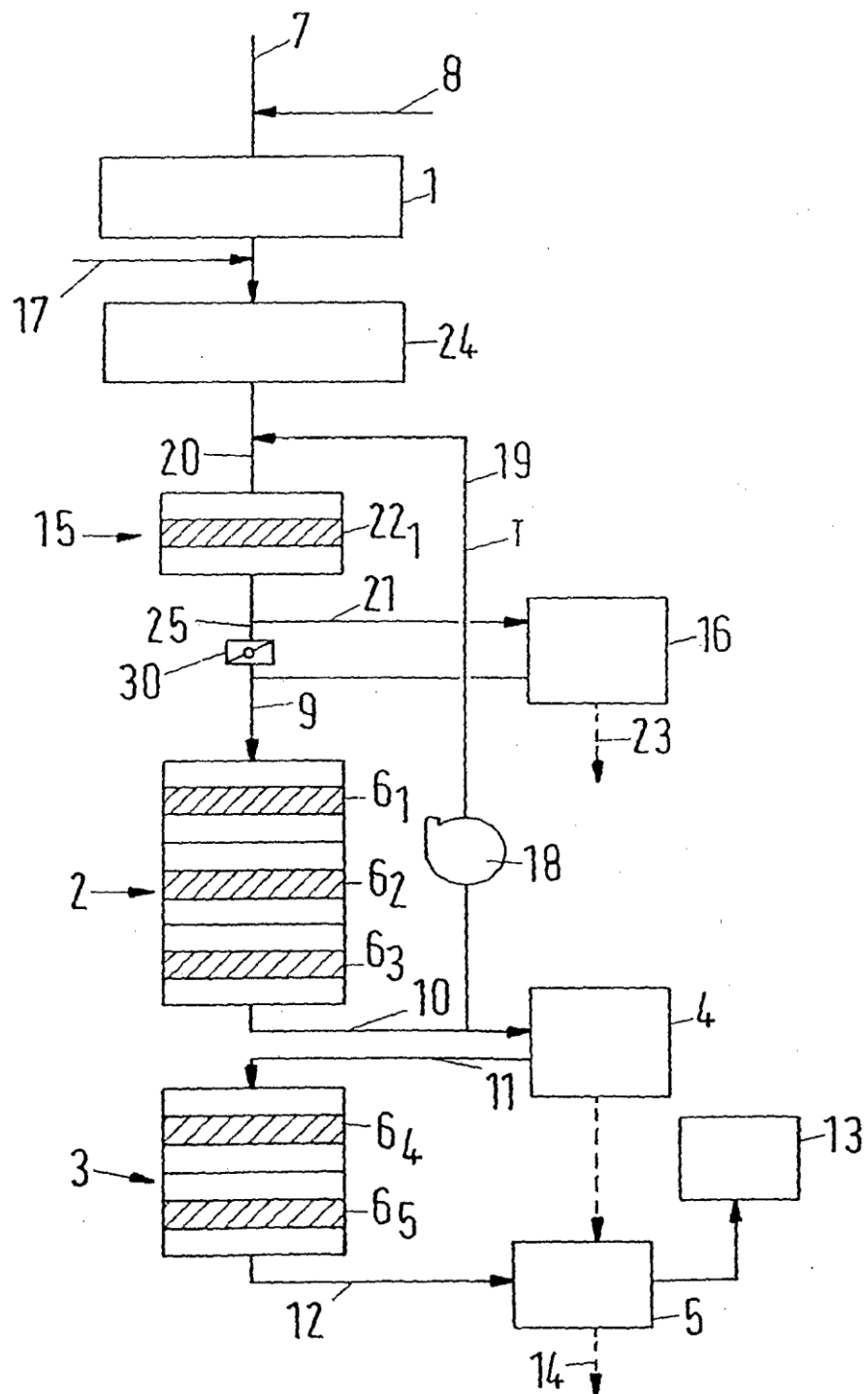


Fig. 6

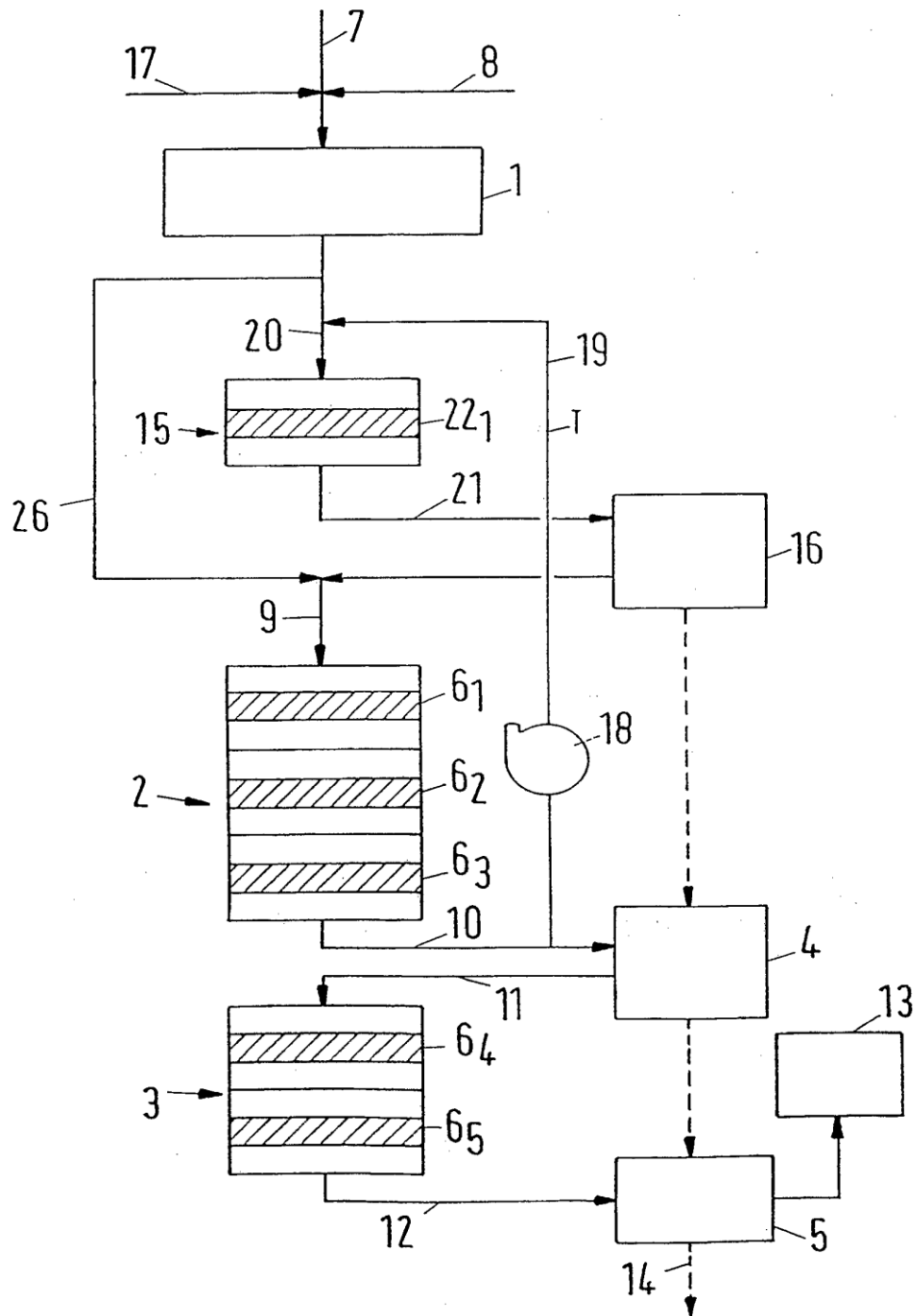


Fig.7

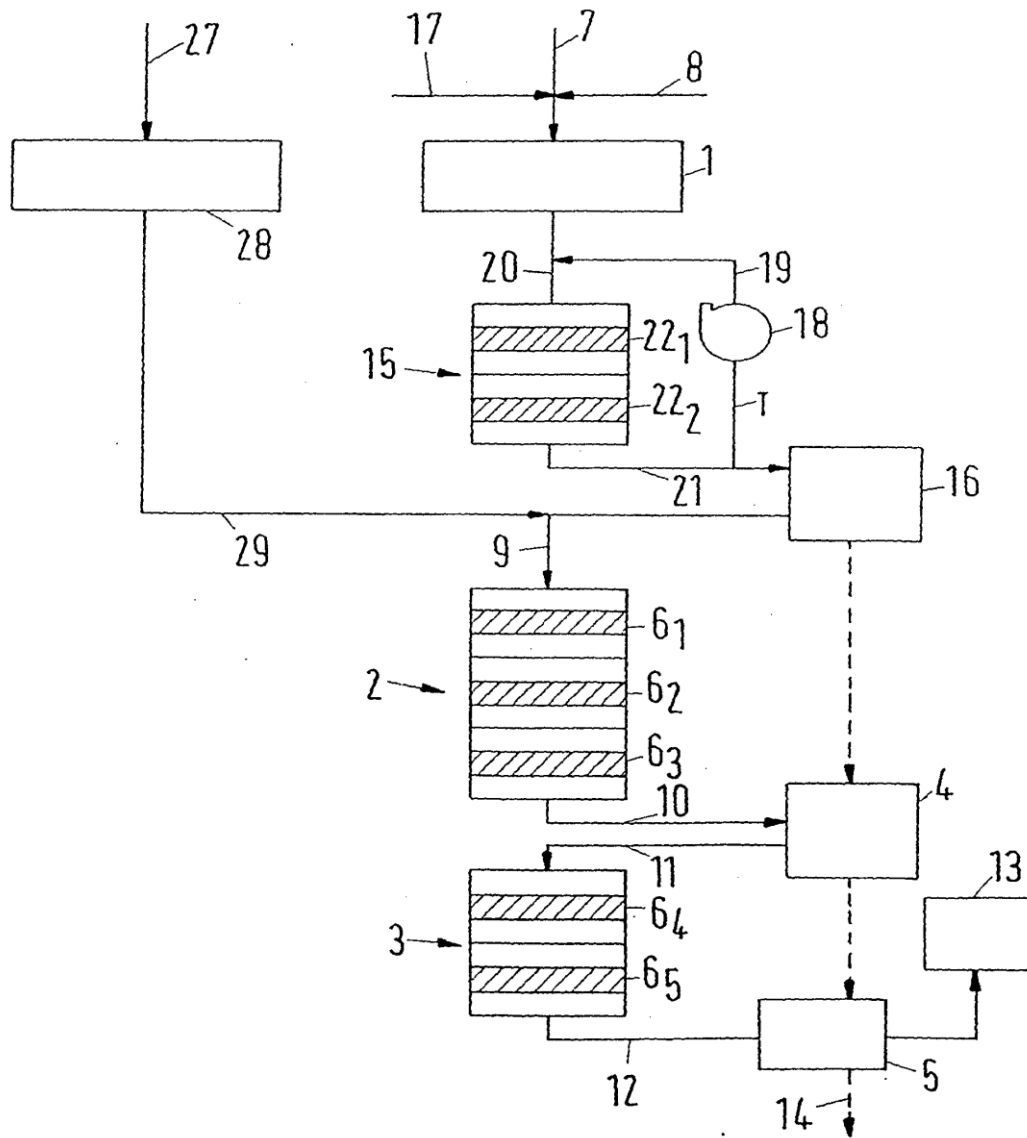


Fig. 8

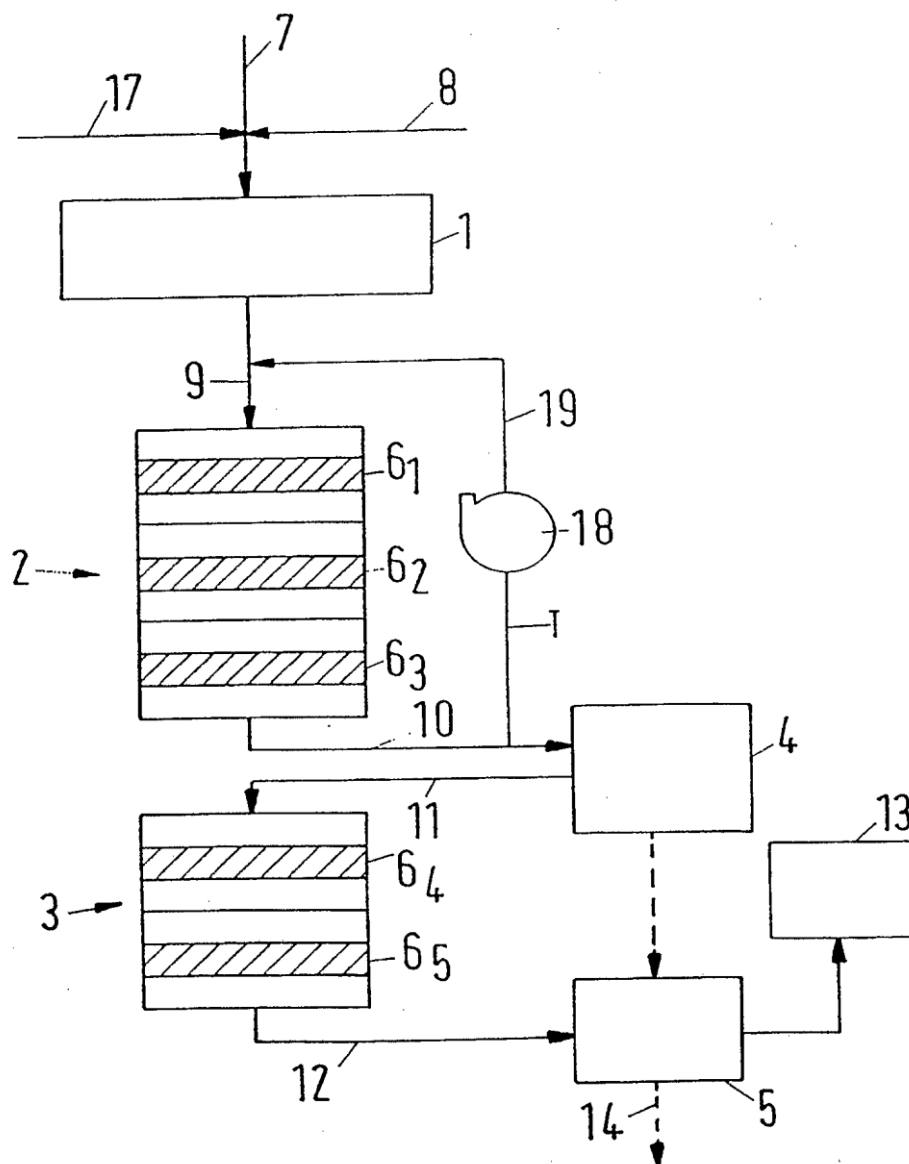


Fig.9

