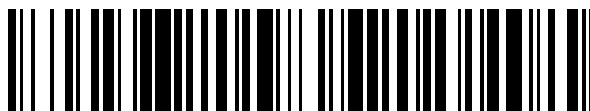


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 586 732**

51 Int. Cl.:

**C01B 17/76** (2006.01)

**B01D 53/60** (2006.01)

**B01D 53/56** (2006.01)

**B01D 53/77** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2008 E 08150453 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.05.2016 EP 1950176**

54 Título: **Proceso para eliminar contaminantes de corrientes de gas**

30 Prioridad:

**23.01.2007 US 897003 P**

**10.01.2008 US 971948**

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

**18.10.2016**

73 Titular/es:

**LINDE LLC (100.0%)  
575 Mountain Avenue  
Murray Hill, NJ 07974, US**

72 Inventor/es:

**SUCHAK, NARESH JAGJIVANDAS;  
FINLAY, STEVEN JOSEPH;  
ESCHBACH, JOSEPH ADAM y  
ZEISS, ROBERT FREDERICK**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 586 732 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 para eliminar contaminantes de corrientes de gas

**Antecedentes de la invención**

5 La presente invención proporciona procesos para eliminar contaminantes de emisiones de corrientes de gas. Más particularmente, la presente invención se refiere a la eliminación de contaminantes, tales como óxidos de nitrógeno de corrientes de gas en procesos de producción de ácido sulfúrico.

10 El ácido sulfúrico se utiliza en un amplio espectro de industrias de procesos. Se considera que el ácido sulfúrico tiene la producción química mayor del mundo. En las últimas décadas, en todo el mundo, la mayor parte del ácido sulfúrico es produce por un proceso de contacto, que implica generar un gas que contiene dióxido de azufre a partir de una variedad de fuentes de azufre. Ejemplos incluyen combustión de azufre elemental, o proceso tostado de mineral de metal o combustión de H<sub>2</sub>S que procede de operaciones industriales tales como hidrodesulfuración de productos de petróleo o simplemente combustión de residuos que contienen sulfato o ácido sulfúrico o combustión de ácido sulfúrico agotado, todos los cuales generan SO<sub>2</sub> en la corriente de gas. Si la fuente de azufre está sucia, el gas de combustión que resulta de la combustión de la fuente es acondicionado y oxidado para convertir casi todo el SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub> sobre un catalizador de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en un convertidor de pasos múltiples. El oxígeno requerido para oxidación o bien está presente o es suplementado en forma de aire u oxígeno adicional. Esta corriente de gas que contiene SO<sub>3</sub> es absorbida en solución de ácido sulfúrico, que da como resultado el producto H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como un ácido u oleo > 95 % en peso de resistencia deseada.

20 Puesto que el ácido sulfúrico es un producto de muy bajo coste, y los reactores son exotérmicos, se hace mucho hincapié sobre la integración de calor y, por lo tanto, en general, la mayor parte del calor exotérmico que se recupera se utiliza dentro del proceso para requerimiento cautivo de energía y cualquier exceso neto es exportado en forma de vapor. Generalmente se forman óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) durante la etapa de generación de SO<sub>2</sub> en cantidades variables sobre la base de una variedad de factores. Cuando una corriente de gas que contiene SO<sub>3</sub> es absorbida en solución de ácido sulfúrico, parte del NO<sub>x</sub> reacciona con una solución en circulación de ácido sulfúrico formando un complejo que se refiere en la industria como niter (ácido sulfúrico nitrosilo) y alguno de sus homólogos. El niter en el producto es una impureza indeseable en muchas aplicaciones y también impacte cierto color al producto.

30 Parte del NO<sub>x</sub> que abandona el depurador pasa a través de mucho del equipo de proceso y finalmente se escapa al medio ambiente. A menudo se indica que la columna de humo que resulta de la instalación de producción de ácido sulfúrico está correlacionada con emisiones de SO<sub>x</sub>, emisiones de NO<sub>x</sub>, niter, tipos de dispositivos que emanan neblina y varios parámetros de procesos. Algunos de estos problemas medio ambientales son aliviados en la planta moderna por un proceso de absorción de dos etapas, seleccionando dispositivos efectivos de eliminación de neblina seguido por un depurador cáustico. La reducción catalítica selectiva (SCR), la reducción no-catalítica selectiva (SNCR) son tipos de procesos que han sido sugeridos para eliminación de NO<sub>x</sub>. Sin embargo, los problemas de las emisiones de NO<sub>x</sub>, la columna de humo ácida, el deterioro de la calidad del producto debido a compuestos que contienen niter y nitrógeno en ácido sulfúrico existen todavía a varios niveles en la industria. A medida que se incrementa la preocupación por el medio ambiente y la vigilancia gubernamental, los presentes niveles de controles de NO<sub>x</sub> no son adecuados.

40 El documento US-A-4 120 669 describe la oxidación de dióxido de azufre con ozono en corrientes de gases residuales en procesos para producir ácido sulfúrico. El documento US-A-4 029 739 describe el uso de ozono para oxidar impurezas de dióxido de azufre en corrientes de gases residuales. Los documentos US-A-4 035 470 y EP-A-1 332 786 describen que se puede utilizar ozono para oxidar óxidos de nitrógeno en procedimientos para tratar corrientes de gases residuales. De manera similar, el documento EP 0532207 A1 enseña que se puede utilizar ozono para oxidar óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre en corrientes de gases residuales.

45 El ácido sulfúrico es un producto que de alto volumen de producción pero de bajo coste y de bajo margen. El coste de una planta que produce ácido sulfúrico es relativamente alto. La relación de coste de capital y la capacidad de la planta no es lineal. Por lo tanto, las plantas con una capacidad de producción mayor consiguen escalas mucho mejores de economía comparadas con plantas con capacidades más pequeñas. El ácido sulfúrico es un producto químico altamente reactivo y, por lo tanto, transportarlo sobre una distancia larga no sólo es costoso, sino que es cada vez más peligroso. Para un operador de plantas más pequeñas, tiene un buen sentido económico impulsar la capacidad de ácido sulfúrico empleando enriquecimiento de oxígeno en la generación de SO<sub>2</sub> y/o etapa de oxidación.

55 El enriquecimiento de oxígeno en la etapa de generación de SO<sub>2</sub> no sólo incrementa el rendimiento, sino que puede mejorar también la eficiencia térmica, reduciendo de esta manera los requerimientos de combustible, incrementando la concentración de SO<sub>2</sub> en la corriente de gas de proceso, y exportando más vapor y reduciendo el coste unitario del producto. La sustitución de alguno de aire de combustión / aire de oxidación con oxígeno gaseoso no sólo mejora la capacidad del horno, sino que incrementa también el contenido de SO<sub>2</sub> de la corriente de gas de proceso que sale del horno. Generalmente, el equipo curso abajo tales como convertidores catalíticos, equipo de

recuperación de calor residual, ventiladores, etc. funcionan más efectivamente a concentración más elevada a concentración más alta de SO<sub>2</sub> y menores caudales de flujo de gas de proceso. El equipo típico de procesamiento de ácido sulfúrico tiene capacidad de procesamiento adecuada para manipular de 30 a 40 % de carga adicional de SO<sub>2</sub>. En el caso de que el SO<sub>2</sub> resulte de un horno de tostado de metal, el enriquecimiento de oxígeno no sólo mejora el rendimiento de ácido sulfúrico, sino que mejora también la capacidad de procesamiento de mineral.

Con todos estos aspectos positivos del enriquecimiento de oxígeno con respecto a capacidad y coste, existe un aspecto negativo importante. El enriquecimiento de oxígeno produce temperaturas más altas de la combustión en el horno con mayor concentración de O<sub>2</sub> resultando una cantidad mayor de formación de NO<sub>x</sub>. Sin tener en cuenta aspectos relacionados con emisiones medio ambientales más altas y contenido incrementado de niter, no se pueden conseguir todo el potencial o todos los beneficios del enriquecimiento de oxígeno. La figura 1 ilustra la dificultad de justificar económicamente plantas de tamaño más pequeño debido al periodo prolongado de recuperación de la inversión. Sin embargo, con enriquecimiento de O<sub>2</sub>, este periodo de recuperación de la inversión se puede reducir significativamente.

El documento US 4.035.470 describe la eliminación de compuestos de óxido de nitrógeno desde una corriente de gas residual, donde monóxido de nitrógeno está contenido en el gas residual añadiendo ozono a la corriente. La corriente de gas residual es sometida entonces a una operación de depuración, donde el depurador contiene una solución acuosa de depuración que contiene el sulfito de álcali, tal como sodio, potasio o amonio y un retardador de la oxidación que está seleccionado de sulfito o polisulfuro de metales alcalinos o amonio, metales alcalinos de tiosulfato y tiourea. La solución de depuración contiene el retardador de la oxidación para inhibir la reacción de óxidos de azufre con oxígeno.

### Sumario de la invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un método de eliminación de contaminantes desde una corriente de gas residual que contiene dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno contaminantes en un proceso de producción de ácido sulfúrico que comprende las etapas:

- a) poner en contacto dicha corriente de gas residual con ozono inyectando dicho ozono en dicha corriente de gas residual, de manera que los óxidos de nitrógeno reaccionan con dicho ozono para formar N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y ácido nítrico;
- b) dirigir dicha corriente de gas residual hasta un depurador de partículas, en el que dicho depurador de partículas elimina N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y ácido nítrico desde dicha corriente de gas residual;
- c) dirigir dicha corriente de gas residual sustancialmente libre de óxidos de nitrógeno hasta un secador de gas; y
- d) recuperar dicha corriente de gas residual.

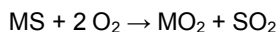
caracterizado porque dicha corriente de gas residual es contactada a una temperatura de 65°C a 135°C con ozono.

En un ejemplo de un método de acuerdo con la invención, se realizan las siguientes etapas:

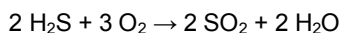
- a) recuperar una corriente de gas desde un horno de recuperación de ácido sulfúrico;
- b) dirigir dicha corriente de gas hasta un depurador de partículas;
- c) inyectar ozono en dicha corriente de gas antes de introducirlo en dicho depurador de partículas;
- d) dirigir dicha corriente de gas depurada a una torre de secado de gas;
- e) dirigir dicha corriente de gas depurada, seca hasta un lecho catalizador para convertir el dióxido de azufre presente en dicha corriente de gas depurada en trióxido de azufre;
- f) dirigir dicha corriente de gas que contiene trióxido de azufre a una torre de absorción de ácido sulfúrico; y
- g) recuperar ácido sulfúrico.

La invención hace posible descongestionar la capacidad de la planta de producción de ácido sulfúrico, particularmente cuando se deriva gas SO<sub>2</sub> desde fuentes distintas a azufre elemental. Ejemplos de gas SO<sub>2</sub> derivado de fuentes de azufre son:

- 1) Horno de procesamiento de mineral de metal, en el que se produce SO<sub>2</sub> como resultado de la reacción entre sulfito metálico y oxígeno



2) H<sub>2</sub>S generado por procesos de refinería



3) Horno de ácido sulfúrico residual o agotado que contiene sulfato



La corriente de ácido sulfúrico agotado es generalmente ácido sulfúrico débil o contaminado que tiene a menudo agua y algunos sub-productos de la reacción principal y tiene que ser purgado. Una de las fuentes principales de ácido sulfúrico agotado es el proceso de alquilación de gas de refinería, donde la corriente de gas que contiene C<sub>4</sub> (butenos, isobutenos) es sometida a una reacción de alquilación para producir materia prima de petróleo que contiene iso-octano. Otros procesos importantes que utilizan ácido sulfúrico son esterificación, nitración, oxidación y sulfonación de moléculas orgánicas. Algunos ejemplos específicos, en los que la corriente de ácido sulfúrico agotada es purgada en la fabricación son la producción de ácido oxálico, Nylon 66 (ácido adípico), y dioctilo, dietilo, dimetil ftalatos, etc.

10

15

Aunque teóricamente la mayor parte del ácido sulfúrico agotado puede ser regenerado, económicamente tiene sentido recuperar ácido sulfúrico de corrientes que son generadas en grandes cantidades con bajo contenido de agua, especialmente donde medios más económicos de desecho o tratamiento no son viables o prácticos.

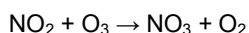
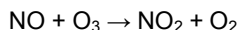
20

Existe un número de métodos de eliminación, reducción y prevención de la formación de NO<sub>x</sub> en sistemas de regeneración y producción de ácido sulfúrico. La mayoría de estos métodos o bien no son muy efectivos, son intensivos de capital, complicados y/o requieren cantidad significativa de energía.

25

La presente invención hace posible la eliminación de NO<sub>x</sub> en dos localizaciones alternativas basadas en las necesidades requeridas del operador de la planta. Si la necesidad primaria es reducir el contenido de niter del producto ácido sulfúrico, la primera opción (introducción del ozono curso arriba del convertidor) es más adecuada y si la preocupación es el NO<sub>x</sub> en el gas de combustión, la segunda opción (introducción del ozono curso arriba de un depurador del medio ambiente) puede ser la opción óptima.

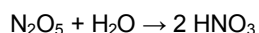
En ambas opciones se inyecta ozono en la corriente de gas para oxidar NO<sub>x</sub> insoluble en óxidos altamente solubles de nitrógeno.



30



N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> es muy soluble comparado con NO<sub>2</sub> y NO y, por lo tanto, se puede lavar muy fácilmente con agua.

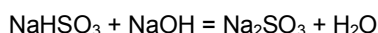
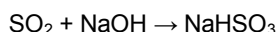


35

El ozono se genera en el lugar y cuando se necesita utilizando o bien hasta 25 psi de aire de instrumentos seco para producir 2,7 % en peso de ozono u oxígeno al 93 % o de pureza más alta para producir ozono al 10 % en peso o de concentración más alta.

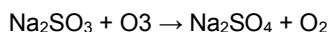
En una segunda opción, el depurador del medio ambiente no sólo elimina NO<sub>x</sub>, sino que está destinado también para eliminar SO<sub>2</sub> no convertido. Por lo tanto, la solución de depuración consta de solución de hidróxido de sodio o carbonato. La absorción de SO<sub>2</sub> en la solución de carbonato o hidróxido de sodio forma sulfito y bisulfito de sodio en el lugar.

40



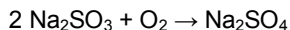
La presencia de sulfito es esencial en la opción 2 para agotar el exceso de ozono si la concentración de NO<sub>x</sub> en la corriente de gas tratada debe reducirse por debajo de 20 PPM en volumen. El ozono no reaccionado en el depurador es agotado en la reacción siguiente:

45



Además del ozono que oxida el sulfito, el oxígeno presente en la corriente de gas oxida también el sulfito en la

solución de depuración en sulfato.



5 Se conoce también que  $\text{NO}_2$  en la corriente de gas agota el sulfito en la corriente acuosa. Por lo tanto, si la emisión de ozono a través de la corriente de gas tratada a la pila es una preocupación, se puede añadir sulfito suplementario al depurador del medio ambiente. Se puede añadir tiosulfito de sodio o azufre reducido al depurador del medio ambiente para mantener el nivel requerido de sulfito para el agotamiento de ozono.

### Breve descripción de los dibujos

El método de acuerdo con la invención se describirá ahora a modo de ejemplo con referencia a los dibujos que se acompañan, en los que:

10 La figura 1 es un grafo que representa la capacidad de la planta frente a los años para recuperar el coste de capital.

La figura 2 es un grafo que muestra el incremento en  $\text{NO}_x$  y niter a medida que se incremente el contenido de oxígeno en la alimentación.

La figura 3 es una representación esquemática de un proceso de regeneración de ácido sulfúrico (SAR) integrado con los esquemas de reducción de  $\text{NO}_x$  según la presente invención; y

15 La figura 4 es un grafo que representa el incremento del rendimiento frente al incremento de la capacidad enriquecimiento de oxígeno.

### Descripción detallada de la invención

Una planta de Regeneración de Ácido Sulfúrico (SAR) y un sistema de recuperación de ácido en un horno tostador de mineral de metal es una forma ligeramente modificada de una planta de ácido sulfúrico de combustión de azufre. 20 En todos los tres tipos de plantas, una fuente de azufre se convierte en  $\text{SO}_2$  en el gas de proceso. En los dos primeros tipos de plantas, las corrientes que contienen  $\text{SO}_2$  tienen materia en partículas y tienen que ser lavadas y secadas antes de oxidarlas en  $\text{SO}_3$ . La corriente que contiene  $\text{SO}_2$  limpio y seco se pasa a través de una serie de intercambiadores de calor y lechos de catalizador, que comprenden típicamente  $\text{V}_2\text{O}_5$  para convertirlo en  $\text{SO}_3$  aproximadamente a  $700^\circ\text{C}$ . Típicamente se utilizan de 3 a 4 lechos de catalizador. El calor de la corriente de gas de proceso que sale desde el lecho convertidor final se utiliza para calentar el gas que entra en el convertidor por series de intercambiadores de calor en cascada. El  $\text{SO}_3$  es absorbido en el absorbedor de ácido sulfúrico para formar óleo o ácido sulfúrico al 98 % y parte del producto es removido continuamente.

En plantas de ácido sulfúrico más nuevas, la corriente de gas de combustión desde el absorbedor es calentada de nuevo y pasada a través de un lecho de  $\text{V}_2\text{O}_5$  para oxidar cantidades residuales de  $\text{SO}_2$  y luego es sometida a otro absorbedor para eliminar casi todo el azufre como  $\text{SO}_3$ . El gas de escape desde el 2º absorbedor se pasa a través de un dispositivo de eliminación de neblina de candela para eliminar neblina de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y finalmente se depura con sosa cáustica en un depurador del medio ambiente antes de escapar a través de la pila. No siempre se emplean depuradores del medio ambiente y la mayoría de las veces están configuradas con el propósito de cumplir las regulaciones locales que rigen las emisiones de  $\text{SO}_2$ . 30

La diferencia principal entre una unidad de ácido sulfúrico de combustión de azufre tradicional y una unidad de recuperación de ácido o SAR es cómo se convierte la fuente de azufre en  $\text{SO}_2$ . Una unidad SAR como se muestra en la figura 3 utiliza un horno para convertir ácido sulfúrico agotado en  $\text{SO}_2$ . Puesto que la descomposición de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es endotérmica y se favorece elevando la temperatura, se requiere materia prima de gas natural o hidrocarburos para elevar la temperatura del horno. Generalmente, el ácido sulfúrico finamente atomizado se mantiene a  $650^\circ\text{C}$  o más alto durante un tiempo suficiente para obtener conversión del 99,5 %. Se puede alimentar una corriente de alimentación suplementaria de  $\text{H}_2\text{S}$  a este horno por tres razones principales: 1) el  $\text{H}_2\text{S}$  tiene un valor calorífico, 2) es una buena fuente de azufre y 3) existe un beneficio económico o medioambiental al controlar el  $\text{H}_2\text{S}$ . El escape desde el horno SAR, además de  $\text{SO}_2$ , tiene otros contaminantes, tales como ceniza volátil, etc. Después de recuperar el calor en la caldera de calor residual, el gas de escape tiene alrededor de  $230^\circ\text{C}$  a  $260^\circ\text{C}$ . 40 Este gas de proceso es sometido a un lavado acuoso para eliminar materia en partículas, ceniza volátil y otras impurezas. El gas es secado entonces mediante depuración con ácido sulfúrico y transferido a una serie de intercambiadores de calor y convertidores.

En una planta de ácido sulfúrico convencional, se quema azufre elemental molido en un horno para formar dióxido de azufre. En contraste con SAR, el  $\text{SO}_2$  producido a partir de azufre elemental está relativamente libre de polvo, ceniza volátil y otros contaminantes y no requiere "lavado" o depuración. La corriente de gas que contiene  $\text{SO}_2$  desde el horno se puede conducir directamente a una serie de calderas de calor residual, convertidores e intercambiadores de calor. Por lo tanto, las plantas de ácido sulfúrico que queman azufre exportan tanto como 1,4 toneladas de vapor por tonelada de ácido sulfúrico producido. 50

Siempre se produce algo de NO<sub>x</sub> en hornos donde se genera SO<sub>2</sub>. La reacción de descomposición de ácido sulfúrico en el proceso SAR, en particular, es favorecida por la temperatura más alta del horno que, a su vez, provoca que parte del nitrógeno se convierta en óxido nítrico en el horno. Parte del contenido de nitrógeno orgánico en el ácido sulfúrico agotado es convertida en óxido nítrico en el horno. Para asegurar la destrucción adecuada de contaminación orgánica en ácido sulfúrico agotado, se requiere un cierto tiempo de residencia a la temperatura del horno. Para incrementar el rendimiento de la unidad SAR (hasta 30 %), el horno es suplementado a menudo con corriente de oxígeno puro. Todo esto conduce a la formación de NO<sub>x</sub> en el horno.

El NO<sub>x</sub> formado consta principalmente de NO y NO<sub>2</sub>. Tanto el óxido nítrico (NO) como el dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) son gases escasamente solubles. No son eliminados significativamente en los depuradores de partículas y pasan junto con gas de proceso a través de convertidores hasta el absorbedor de ácido sulfúrico. Algo del NO reacciona con el ácido sulfúrico y forma ácido sulfúrico nitrosilo "niter" e imparte una coloración violeta al producto ácido sulfúrico. Los usuarios de ácido sulfúrico son sensibles a las concentraciones de "nitrógeno" o "niter" en el ácido sulfúrico. El escape desde el absorbedor de ácido sulfúrico tiene todavía una concentración de equilibrio de NO, algo del cual se condensa, además, en el eliminador de neblina de candela como niter. Finalmente, el resto de NO sale de la planta de ácido sulfúrico con gas de escape que se emite a la atmósfera a través de la pila.

Para incrementar la capacidad de producción en el horno SAR existente o estufa de mineral de metal, el aire de alimentación se puede suplementar con oxígeno. La figura 2 ilustra el efecto del enriquecimiento de O<sub>2</sub> sobre las emisiones de la pila y la calidad del producto. Como se muestra en la figura 2, con un incremento en la concentración de O<sub>2</sub> en la alimentación, se incrementa rápidamente el contenido de NO<sub>x</sub> en el gas de combustión a través de la pila y, por lo tanto, también el contenido de niter del ácido producido.

Por lo tanto, es muy probable que el enriquecimiento que proporciona hasta 30 % más de rendimiento pueda causar preocupaciones con el medio ambiente y la calidad del producto. Además, aunque no se conocen las razones exactas, sin embargo, un contenido más alto de niter en el ácido producido está asociado también con columna de humo visible en la pila.

Muchas regiones geográficas en los Estados Unidos, tales como Nordeste, regiones de Houston-Galveston y California están dentro de la zona de incumplimiento de ozono de las reglas y regulaciones. El control de las emisiones de NO<sub>x</sub> es una preocupación principal de las autorizadas locales, estatales y federales de protección del medio ambiente.

La Ley de Aire Limpio de 1990 y las Regulaciones Interestatales de la Calidad del Aire (IAQR) obligan a la USEPA, autorizadas estatales y locales de gestión de la calidad del aire a implementar normas más rigurosas para mejorar la calidad del aire. La mayoría de las refinerías existentes que generan ácido sulfúrico agotado están en la costa Este, costa del golfo y a lo largo de la costa Oeste de los Estados Unidos. La cantidad de ácido sulfúrico agotado generado por una refinería individual no es suficientemente grande para que sea una unidad SAR viable económicamente. Por lo tanto, es más preferible una unidad separada que puede procesar corrientes de ácido sulfúrico agotado de más de una refinería. Tal unidad se convierte en una fuente nueva e independiente y, por lo tanto, está fuera del permiso de la burbuja de cualquier refinería.

El ácido sulfúrico es una materia prima de valor muy bajo y es una carga peligrosa de transportar. Existe cada vez más presión sobre las refinerías para reducir el contenido de azufre de combustibles líquidos (diesel). Por lo tanto, es interesante instalar una planta de ácido sulfúrico en la proximidad de refinerías donde se puede intercambiar ácido sulfúrico agotado y producto a través de tubería. Además, las unidades SAR pueden procesar ventajosamente también cantidades adicionales de H<sub>2</sub>S generado por estas refinerías. Sin embargo, tal localización como se ha mencionado anteriormente invita a examinar detenidamente los permisos medioambientales y obliga a la industria a buscar dispositivos de control de la polución del gas que cumplan las normas MACT.

Volviendo a la figura 3, un horno A es alimentado a través del conducto 1 con gas combustible. Se alimenta ácido sulfúrico agotado a través del conducto 2 y se alimentan oxígeno y sulfuro de hidrógeno a través de los conductos 3 y 4, respectivamente. Gas residual del horno A sale a través del conducto 13 y entra en la caldera de calor residual B. El calor desde la caldera de calor residual B sale a través del conducto 15. El gas residual más frío sale desde la caldera de calor residual B a través del conducto 14 y entra en el calentador de aire C, que es que es alimentado el aire a través del conducto 5. Aire caliente desde el calentador de aire C es dirigido también a través del conducto 1A dentro del conducto 1 para que el gas combustible sea alimentado al horno. En una configuración alternativa, los conductos 3 y los conductos 4 pueden ser dirigidos también dentro del conducto 1.

La corriente de gas residual abandona el calentador de aire C a través del conducto 16 y es dirigida dentro del depurador de partículas D. La primera opción de la presente invención comienza aquí con la introducción de ozono a través del conducto 16, de tal manera que la corriente de gas residual y el ozono se mezclan juntos antes de que la corriente de gas residual entre en el depurador de partículas D. Si la temperatura del gas residual que entra en el depurador de partículas D excede de 135°C, se puede enfriar el gas de combustión antes de mezclarlo con ozono. La corriente de gas depurado saldrá del depurador de partículas a través del conducto 18. La solución de depuración

es bombeada fuera del depurador de partículas D a través de la bomba 17 y dirigida dentro del conjunto calentador de pulverización a través del conducto 17A.

La corriente de gas húmedo en el conducto 18 tiene aire inyectado en ella a través del conducto 6 y esta corriente entra ahora en la torre de secado de gas E. La solución utilizada en la torre de secado de gas E (generalmente  $H_2SO_4$ ) es bombeada a través de la bomba 19 y entra de nuevo en la torre a través el distribuidor de líquido por medio del conducto 19A. Algo del  $H_2SO_4$  que circula desde esta torre es intercambiado con la torre de absorción de ácido sulfúrico J. Este circuito no se ilustra en el diagrama. El gas seco abandona la torre de secado de gas E a través del conducto 20 y esta corriente de gas tiene aproximadamente  $65^\circ C$ . Esta corriente de gas seco entra en una serie de intercambiadores de calor, en este ejemplo F, G y H, respectivamente, a través del conducto 20 antes de entrar en el convertidor 1. El convertidor I tiene un número de lechos separados en él que contienen materiales catalíticos que convierten la corriente de gas de dióxido de azufre seca y limpia que entra en el convertidor I en trióxido de azufre.

El trióxido de azufre generado por la conversión catalítica sale del convertidor I a través del conducto 23 y es dirigido hasta el primer intercambiador de calor H donde es refrigerado y entra de nuevo en el convertidor I en un punto más bajo que cuando fue retirado. Lo mismo se aplica con trióxido de azufre extraído a través del conducto 22 donde entrará en el segundo intercambiador de calor G entrará de nuevo en el convertidor I en un punto más bajo que donde fue retirado. Finalmente, el trióxido de azufre convertido es extraído desde el fondo del convertidor I a través del conducto 21 y pasa a través del tercer intercambiador de calor antes de que entre en la torre de absorción de ácido sulfúrico J. El sistema de intercambio de calor puede tener también la provisión de vapor. La oxidación de  $SO_2$  en  $SO_3$  es altamente exotérmica y ocurre a altas temperaturas en aplicaciones industriales. La práctica normal es realizarla en el rango de temperatura en exceso de  $550^\circ C$ . Existen muchas configuraciones practicadas en la recuperación y uso significativos de calor. La presente invención es aplicable a todas las configuraciones. Por brevedad, hemos descrito solamente una de ellas en este ejemplo.

Se alimenta ácido sulfúrico dentro de la torre de absorción de ácido sulfúrico a través del conducto 7 y la solución de absorción es bombeada por la bomba 24 desde allí a través del conducto 24A que alimenta la solución de absorción dentro del distribuidor del líquido en la parte superior de la torre de absorción de ácido sulfúrico J. Óleo o ácido sulfúrico como producto es extraído a través del conducto 8. La corriente de gas que tiene mucho del contenido de ácido sulfúrico eliminado abandona la torre de absorción J a través del conducto 25 y entra en el intercambiador de calor final K antes de entrar en el convertidor final L. El convertidor final L contiene material catalítico que convierte de nuevo cualquier dióxido de azufre residual en trióxido de azufre.

La corriente de gas que sale del convertidor que contiene ahora poco dióxido de azufre es dirigida a través del conducto 26 dentro de la torre de absorción de ácido sulfúrico final M. El ácido sulfúrico es circulado dentro de esta torre. La solución de depuración (ácido sulfúrico) es recuperada a través de la bomba 9A y retornada al distribuidor de líquido a través del conducto 9B. Algo de ácido sulfúrico (producto) fluye también desde la bomba 9A a través del conducto 10. Se añade una solución de ácido sulfúrico a la torre de absorción M a través del conducto 9. El gas depurado abandona la torre de absorción de ácido sulfúrico final a través del conducto 28 y entra en el eliminador de neblina de candela N. El eliminador de neblina de candela N contiene dispositivos de filtro de malla u otros dispositivos de filtrado de gas para separar la mezcla de gas que entra en el eliminador que contiene dióxido de azufre, algo de ácido sulfúrico, óxidos de nitrógeno, dióxido de carbono y oxígeno y nitrógeno. El ácido sulfúrico residual que es separado o desprendido de la mezcla de gas abandona el eliminador de neblina de candela a través de la bomba 29 y es dirigido al conducto de alimentación 10. A veces, el producto recogido desde el eliminador de neblina no es mezclado con el ácido producido (en el conducto 10), sino que es procesado por separado ya que puede tener una concentración más alta de niter.

La corriente de gas separada que contiene todavía óxidos de nitrógeno abandona el eliminador de neblina de candela N a través del conducto 30. Se inyecta ozono dentro de este conducto a través del conducto 12, de manera que se mezcla con la corriente de gas que contiene los óxidos de nitrógeno antes de entrar en el depurador del medioambiente O. El punto de inyección de ozono en el conducto 30 debe elegirse para proporcionar tiempo de residencia adecuado para que el ozono se mezcle y oxide  $NO_x$  antes de entrar en el depurador O. Se inyecta ozono a través de tobera(s) o tubo perforado para asegurar la mezcla a fondo dentro del volumen de la corriente de gas.

En el depurador O, la solución depura los óxidos de nitrógeno y los óxidos de azufre que permanecen en la mezcla de gas. La solución del depurador es extraída desde el depurador medioambiental O a través de la bomba 31 y es sangrada desde el sistema a través del conducto de sangrado del depurador 11. La solución que no es sangrada, es dirigida de retorno al depurador medioambiental O dentro de sus cabezales de pulverización a través del conducto 31A. El gas que no está sustancialmente libre de óxidos de nitrógeno y de óxidos de azufre abandona el depurador medioambiental O a través del conducto 32 para ser dirigido a la pila. El pH del depurador medioambiental se mantiene alimentando sosa cáustica y carbonatos alcalinos (lo que no se ilustra en la figura 3).

Cuando el  $SO_x$  presente en el conducto 30 es bajo, el sulfito generado en el lugar en el depurador medioambiental O puede no ser suficiente para agotar el ozono no reaccionado. Una alimentación pequeña de sulfito de sodio,

tiosulfato o azufre reducido puede ser introducida también para mantener la concentración de sulfito en el depurador medioambiental necesario para agotar el ozono.

5 La primera opción en el método de acuerdo con la invención es calentar el gas de proceso que sale de la caldera de calor residual curso abajo del horno SAR a baja temperatura (con preferencia inferior a 132°C) para oxidar selectivamente NO<sub>x</sub> en óxidos solubles en agua más altos, tales como N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, que reaccionan con humedad en el gas de combustión para formar ácido nítrico. El ensayo extensivo en varias instalaciones ha indicado que este tratamiento no oxida SO<sub>2</sub> para generar una cantidad medible de SO<sub>3</sub>. El depurador húmedo para eliminar ceniza volátil y otra materia en partículas en la corriente de gas de proceso elimina también esta forma oxidada de NO<sub>x</sub>, a saber, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y ácido nítrico. Esta opción produce un gas de proceso que contiene SO<sub>2</sub> que está sustancialmente libre de NO<sub>x</sub>. Por lo tanto, si se selecciona esta alternativa, el producto ácido sulfúrico no contendrá cantidades cuestionables de niter o ácido sulfúrico nitrosilo. Puesto que un exceso de ozono en el gas de combustión del proceso tiene pocas consecuencias en procesos SAR, los niveles de NO<sub>x</sub> tan bajos como 2 ppm se pueden mantener con controles técnicos y de proceso adecuados. Si el utiliza el refrigerador para reducir la temperatura del gas de combustión, debe tenerse cuidado para reducir al mínimo las gotitas de agua en la zona de oxidación de ozono.

15 Una segunda opción en el método de acuerdo con la invención es tratar el gas de combustión de proceso que sale del eliminador de neblina de cándena. El contenido de SO<sub>2</sub> del gas de combustión varía desde 50 hasta 2000 PPM dependiendo del diseño de la planta. Este gas de combustión contiene también algo de neblina de ácido sulfúrico, entre 10 y 1000 ppm de NO<sub>x</sub>, 4-12 % de CO<sub>2</sub> y el resto oxígeno y nitrógeno. NO<sub>x</sub> puede ser oxidado selectivamente en N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y vapor de ácido nítrico por mezcla de ozono en el gas de combustión. Un depurador medioambiental con solución acuosa de sosa cáustica o recirculación de carbonato/bicarbonato alcalino puede reducir sustancialmente el SO<sub>x</sub> y el NO<sub>x</sub> al mismo tiempo antes del escape del gas de combustión a la pila. Para neutralizar ácido nítrico, existirá un ligero incremento en el consumo de álcali del depurador.

20 Ambas opciones ilustradas anteriormente son capaces de suministrar una amplia gama de eficiencias deseadas de eliminación de NO<sub>x</sub> con grandes variaciones en las condiciones del proceso e independientemente del incremento en la alimentación de óxidos de nitrógeno y oscilaciones de la carga. De acuerdo con ello, la presente invención se puede utilizar o bien para tratar gas de proceso o gas de combustión para cumplimiento de calidad / medio ambiente (primera opción) o solamente para cumplimiento del medio ambiente (segunda opción).

25 Como se ve en el ejemplo anterior, no hay que añadir equipo nuevo y el equipo existente se puede modificar o reequipar con patín de inyección de O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>.

30 El impacto de coste de tal solución de control de NO<sub>x</sub> es una pequeña fracción del beneficio que podría con seguirse por enriquecimiento de O<sub>2</sub>.

La figura 4 ilustra una representación clara del beneficio incremental debido a la mejora de la capacidad incluyendo los costes operativos incrementados.

35



**REIVINDICACIONES**

1.- Un método de eliminación de contaminantes desde una corriente de gas residual que contiene dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno contaminantes en un proceso de producción de ácido sulfúrico que comprende las etapas:

- 5 a) poner en contacto dicha corriente de gas residual con ozono inyectando dicho ozono en dicha corriente de gas residual, de manera que los óxidos de nitrógeno reaccionan con dicho ozono para formar  $N_2O_5$  y ácido nítrico;
- b) dirigir dicha corriente de gas residual hasta un depurador de partículas, en el que dicho depurador de partículas elimina  $N_2O_5$  y ácido nítrico desde dicha corriente de gas residual;
- 10 c) dirigir dicha corriente de gas residual sustancialmente libre de óxidos de nitrógeno hasta un secador de gas; y
- d) recuperar dicha corriente de gas residual.

caracterizado porque dicha corriente de gas residual es contactada a una temperatura de 65°C a 135°C con ozono.

15 2.- Un método según la reivindicación 1, en el que dicha corriente de gas residual procede de una caldera de calor residual.

3.- Un método según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicha corriente de gas residual contiene ceniza volátil y partículas.

4.- Un método según la reivindicación 3, en el que dicho depurador de partículas elimina dicha ceniza volátil y partículas desde dicha corriente de gas residual.

20 5.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha corriente de gas residual recuperada es dirigida hasta un lecho catalizador y torre de absorción de ácido sulfúrico.

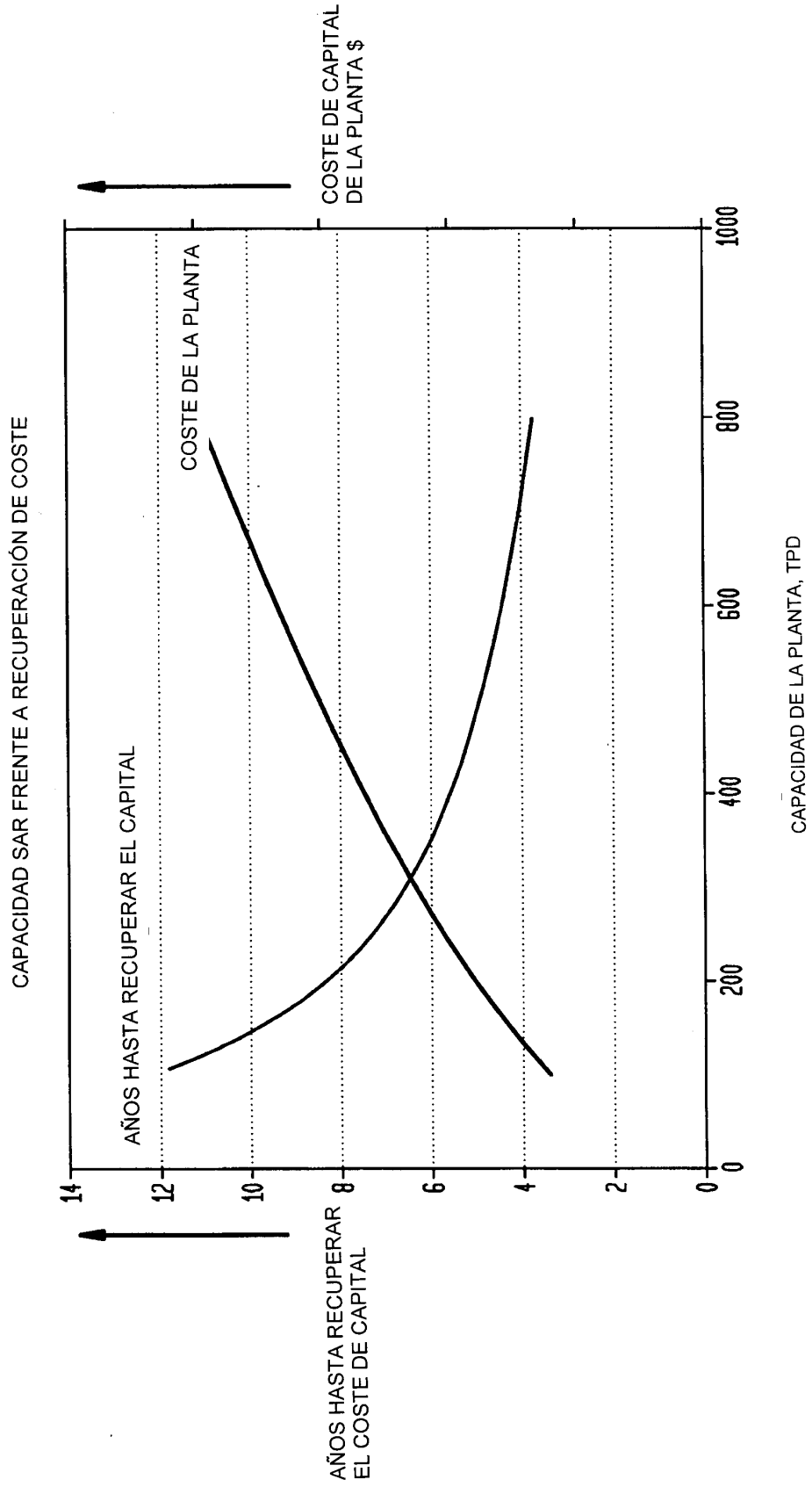
6.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se añade sulfito a dicho depurador.

25 7.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende, además, inyectar oxígeno a un horno de dicho proceso de producción de ácido sulfúrico.

8.- Un método según la reivindicación 5, en el que después de ser dirigida hacia el lecho catalizador y la torre de absorción de ácido sulfúrico, dicha corriente de gas residual recuperada es dirigida hasta un eliminador de neblina de candela y entonces entra en contacto con ozono.

30

FIG. 1



**FIG. 2**

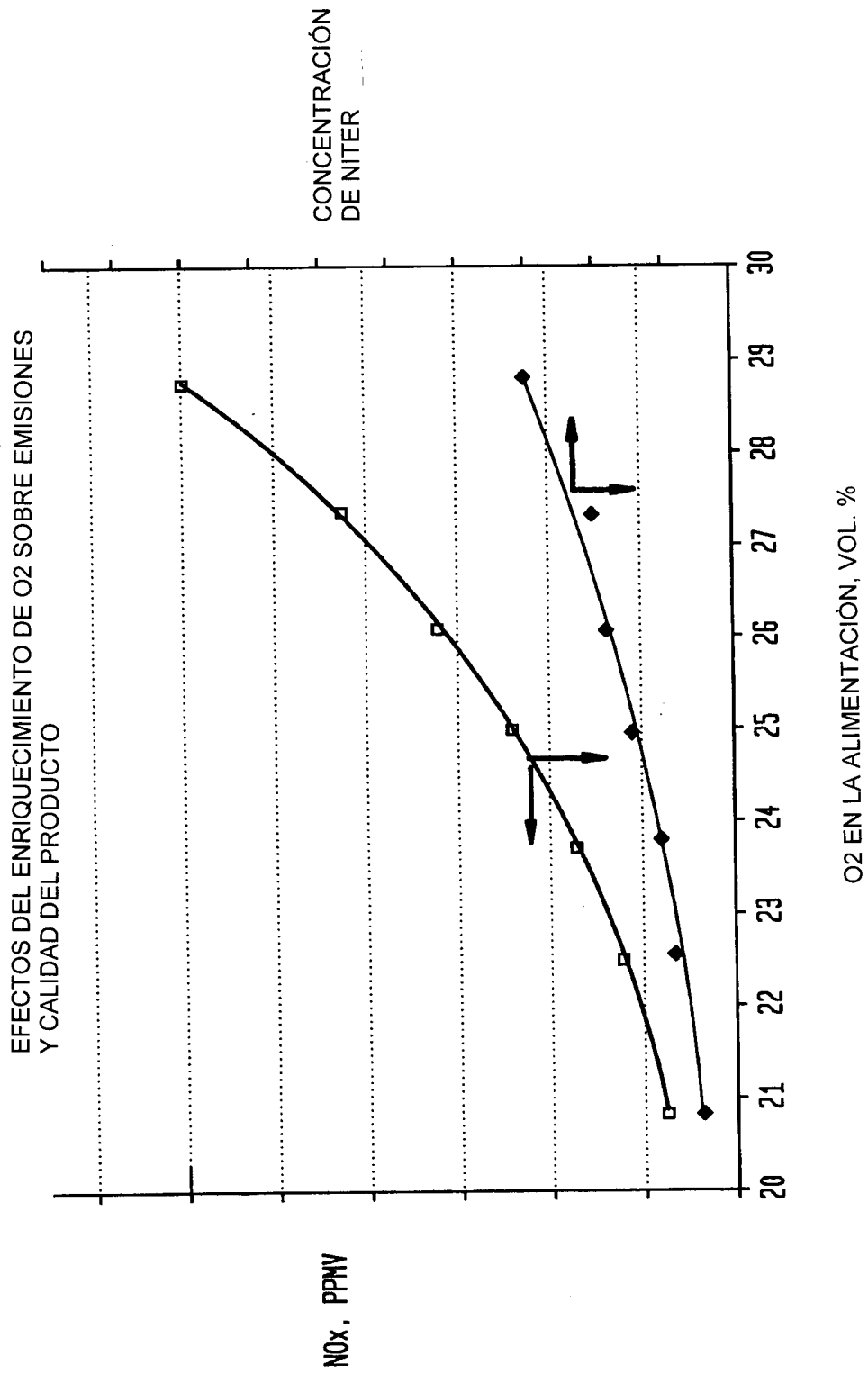
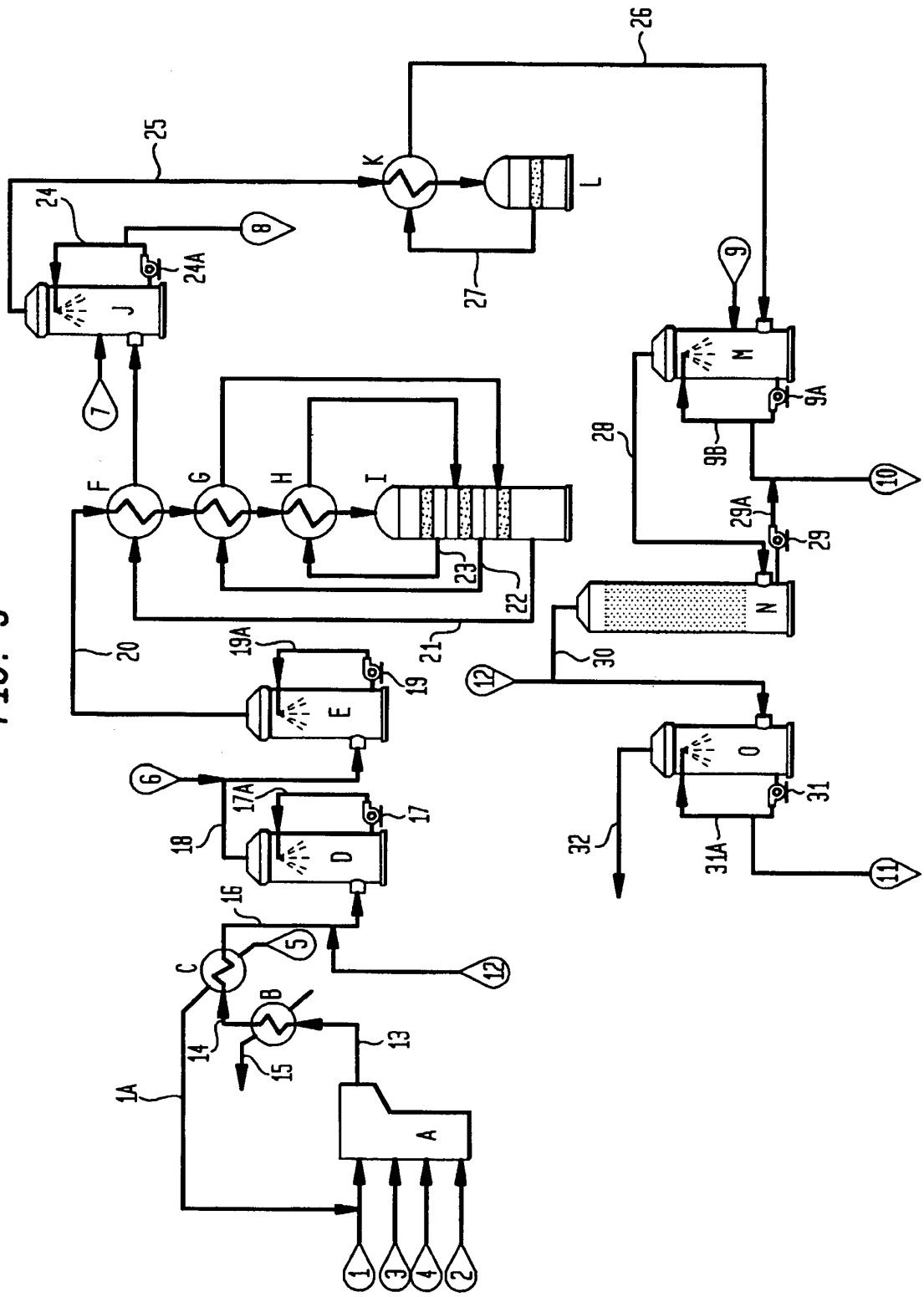


FIG. 3



**FIG. 4**

RENTABILIDAD Y COSTE DEL ENRIQUECIMIENTO DE O2 CON OPCIONES DE CONTROL DE NOx

