

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 631 918**

51 Int. Cl.:

C01B 17/54 (2006.01)

C01B 17/76 (2006.01)

C01B 17/50 (2006.01)

C01B 17/60 (2006.01)

C01B 17/765 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.10.2010 PCT/EP2010/066308**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.06.2011 WO11067045**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2010 E 10771113 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2017 EP 2507165**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento de compuestos de azufre**

30 Prioridad:

01.12.2009 EP 09014862
22.04.2010 DE 102010018172
09.09.2010 DE 102010040482

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.09.2017

73 Titular/es:

CHEMETICS, INC. (100.0%)
200-2930 Virtual Way
Vancouver, British Columbia, V5M 0A5, CA

72 Inventor/es:

RISSE, FRANK;
NEWRZELLA, ARNOLD;
FÖRTSCH, DIETER;
KÜRTEEN, MARTIN;
PREDEL, TIM y
RUNOWSKI, THOMAS

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 631 918 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el tratamiento de compuestos de azufre

Objeto de la presente invención es un procedimiento para el tratamiento de gases que junto a compuestos de azufre contienen también compuestos con nitrógeno ligado, especialmente gases de escape que contienen azufre y nitrógeno, los cuales en la combustión tienden a la formación de óxidos de nitrógeno (NO_x). En el procedimiento conforme a la invención se obtiene ácido sulfúrico como producto.

Los combustibles fósiles tales como gas natural, carbón, arenas petrolíferas, pizarras bituminosas y petróleo contienen compuestos de azufre orgánicos e inorgánicos.

La separación de estos compuestos de azufre no solo es necesaria para la elaboración posterior del material bruto, sino que sirve también, sobre todo, para disminuir las impurezas del aire. Las exigencias legales para cantidades residuales de compuestos de azufre en los gases de escape se han incrementado considerablemente en los últimos años.

Para la separación de los compuestos de azufre de combustibles y de productos de combustión existe un gran número de procesos de conversión físicos y químicos.

En el caso de combustibles sólidos los compuestos de azufre, después de la combustión en la central de producción de energía, se absorben en forma de dióxido de azufre a través de una desulfuración de los gases de humo, predominantemente mediante lechada de cal, y se transforman en sulfito de calcio. Por oxidación con el oxígeno residual contenido en el gas de escape se forma yeso como producto final.

En el caso de combustibles líquidos, como por ejemplo combustible Diesel o aceite combustible ligero, han sido prescritos los contenidos máximos de azufre permitidos. La desulfuración de estos combustibles ya se lleva a cabo en las refinerías. Los compuestos de azufre existentes en el petróleo crudo se vuelven a encontrar después de la destilación, presentando la denominada fracción de aceite pesado las mayores concentraciones de azufre. La desulfuración tiene lugar con éxito habitualmente con ayuda de hidrógeno en forma de gas. Los compuestos orgánicos de azufre se transforman en este caso en sulfuro de hidrógeno. A continuación, tiene lugar la separación del sulfuro de hidrógeno, por ejemplo, mediante un lavado con aminas. En el lavado con aminas, el gas de proceso que contiene sulfuro de hidrógeno, denominado gas ácido (sour gas / acid gas) se une a una amina en un absorbedor. Se forma un gas liberado en gran medida de H₂S (gas dulce) y una solución de amina cargada de H₂S. En el regenerador tiene lugar la separación térmica de los componentes ácidos de la amina, de manera que la amina se puede volver a utilizar nuevamente para el lavado. El gas concentrado, que contiene sulfuro de hidrógeno (amine acid gas (gas de aminoácido) (AAG) presenta concentraciones de H₂S de hasta 90% en volumen. Este gas se emplea habitualmente para la obtención de azufre según el procedimiento Claus (véase más abajo).

En la industria petroquímica se produce, además, el denominado "Sour Water Stripper Gas" (gas separador de aguas ácidas) (SWSG), que presenta una composición de aproximadamente partes molares iguales de sulfuro de hidrógeno, agua y amoníaco.

La elevada proporción de nitrógeno ligado, existente especialmente en el Sour Water Stripper Gas, puede dar lugar en la combustión a óxidos de nitrógeno no deseados.

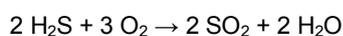
También en la combustión de carbón o aceite pesado en centrales productoras de energía, en las cuales el combustible se gasifica previamente en deficiencia de oxígeno, se forma un gas de síntesis que contiene sulfuro de hidrógeno, el cual antes de la combustión se purifica.

Sulfuro de hidrógeno se presenta, además, en diferentes concentraciones en el gas acompañante del petróleo y en el gas natural en una proporción de hasta 30% en volumen y en el gas de escape de plantas depuradoras, en una proporción de hasta 5% en volumen de sulfuro de hidrógeno.

El aprovechamiento industrial del sulfuro de hidrógeno es limitado. Por lo tanto, habitualmente se transforma primero azufre elemental y, a continuación, en ácido sulfúrico.

Si en el gas de escape el sulfuro de hidrógeno se presenta en forma concentrada, es decir con contenidos superiores a 20% en volumen, entonces la obtención de azufre según el denominado procedimiento Claus es rentable.

El procedimiento Claus comprende las siguientes etapas de reacción:



La formación de azufre según el procedimiento Claus transcurre técnicamente en varias etapas. En una primera etapa, el H₂S se quema a SO₂ en un aparato de combustión. El SO₂ formado en este caso reacciona ya en su mayor

parte en el aparato de combustión con el H₂S remanente para dar azufre. Después de la separación del azufre, siguen una o varias etapas catalíticas para la ulterior reacción de H₂S con SO₂.

En el procedimiento Claus es importante mantener la estequiometría, puesto que si no, el SO₂ o SH₂ en exceso podría contaminar el medio ambiente.

- 5 Además, la reacción de H₂S con SO₂ en el procedimiento Claus transcurre de forma incompleta. Para seguir incrementando el grado de retención de azufre se han desarrollado diversos procedimientos, los cuales después de las etapas catalíticas purifican el gas de escape de compuestos de azufre. El más conocido es el denominado procedimiento SCOT (Shell Claus Offgas Treating).

- 10 En el caso de bajas concentraciones de sulfuro de hidrógeno en el gas de escape se puede obtener azufre elemental, por ejemplo, a través de un lavado de oxidación (por ejemplo, según el procedimiento Stefford).

La mayor parte del azufre obtenido a partir de los gases de escape que contienen H₂S se sigue elaborando a ácido sulfúrico. Por ello, circunstancialmente, es ventajoso quemar el sulfuro de hidrógeno directamente a dióxido de azufre y luego, inmediatamente después, oxidarlo a trióxido de azufre y no seguir el rodeo a través de azufre (procedimiento Claus).

- 15 El denominado procedimiento WSA (WSA = wet sulfuric acid (ácido sulfúrico húmedo) transforma directamente los gases de escape que contienen sulfuro de hidrógeno en ácido sulfúrico. Para ello, el gas que contiene sulfuro de hidrógeno se quema primero y el gas que contiene agua y dióxido de azufre se aporta a continuación a una oxidación catalítica. El SO₃ que se forma en este caso reacciona con el agua presente para formar H₂SO₄ en forma de gas. El H₂SO₄ líquido se obtiene a continuación por condensación del ácido sulfúrico en forma de gas. La
20 combustión del H₂S tiene lugar con aire en hornos de combustión sin refrigeración (Sulphur 312, sept./oct. 2007, páginas 80-85).

- A gran escala, la producción de ácido sulfúrico tiene lugar habitualmente o bien por combustión de azufre elemental o bien por tostación de los sulfuros que se producen en el tratamiento metalúrgico de minerales de metales no
25 féreos (sobre todo cobre, cinc y plomo). El SO₂ formado se oxida después catalíticamente a SO₃ habitualmente en un procedimiento de contacto. En contraposición con el procedimiento WSA, la reacción catalítica tiene lugar "en seco", es decir en ausencia de cantidades significativas de agua. A continuación, el trióxido de azufre se absorbe habitualmente en ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico altamente concentrado que se produce en este caso, se puede diluir con agua y obtener así ácido sulfúrico de cualquier concentración. El ácido sulfúrico comercial habitual tiene una concentración de al menos 96% en peso de H₂SO₄, puesto que a concentraciones más bajas aumenta
30 fuertemente la corrosividad frente a muchos materiales.

El ácido sulfúrico se puede utilizar, por ejemplo, en la producción de fertilizantes, en petroquímica, en la industria de la refinera, de la química, de la producción de colorantes, en el sector de la explotación de minerales y en la metalurgia.

- 35 Además de gases que contienen sulfuro de hidrógeno, en la industria petroquímica se forman también una serie de gases de escape que contienen azufre, los cuales en razón igualmente de las directrices ambientales (por ejemplo, ley federal de control de emisiones) tienen que ser tratados.

Cabe citar, por ejemplo, los gases de escape que contienen azufre de un calcinador, que presentan una concentración de SO₂ relativamente alta (hasta de 10.000 ppm).

- 40 Además de esto, se producen elevadas cantidades de gases de humo en los procesos de combustión, los cuales pueden presentar igualmente elevadas concentraciones de SO₂. Estos se tratan hasta el momento, conforme a los procedimientos de desulfuración de gases de humo antes mencionados, habitualmente mediante lechada de cal, por lo que se producen grandes cantidades de yeso.

- 45 El gas de escape producido en la etapa de regeneración de un Fluid Catalytic Crackers (craqueo catalítico fluido) en la industria de tratamiento del petróleo, junto a proporciones mencionables de SO₂ como compuesto que contiene azufre, contiene además proporciones de componentes oxidables tales como monóxido de carbono, así como cantidades mayores de óxidos de nitrógeno, de modo que también aquí es necesaria una combustión posterior.

- 50 El documento DE 1032722 A publica un procedimiento para la producción de gases que contienen dióxido de azufre por combustión de azufre y sulfuro de hidrógeno en una fase de reacción y con relaciones de mezcladura arbitrarias de estas dos sustancias, añadiendo al mismo tiempo un gas que contiene oxígeno, en un recinto de combustión, en el cual se utilizan respectivamente uno o también varios quemadores para el azufre y para el sulfuro de hidrógeno.

- 55 El documento EP 1295849 A2 se refiere a un procedimiento para la producción continua de "óleum" con una concentración de 10 a 45% en peso de SO₃ y/o ácido sulfúrico con una concentración de 94 a 100% en peso de H₂SO₄, por combustión de azufre con oxígeno del aire según el principio de la combustión superestequiométrica, refrigeración de los gases producidos que contienen dióxido de azufre a 350°C hasta 500°C, reacción catalítica de estos gases refrigerados para dar gases que contienen trióxido de azufre con un catalizador que contiene vanadio

utilizando la catálisis de contacto sencillo o contacto doble, absorción de los gases que contienen trióxido de azufre después de su refrigeración, eventualmente separación de líquidos de los gases después de la absorción y recuperación de energía, introduciendo en forma de abanico azufre líquido en la corriente caliente de los gases de combustión, verticalmente al sentido de la corriente principal, mediante una o varias boquillas bimodales en forma de abanico. El inconveniente es, sin embargo, la formación de gases NO_x . Además, el documento EP1295849 A2 publica la combustión de azufre líquido y no hace alusión a la combustión de gases de escape que contengan azufre.

Por lo tanto, se puede afirmar que existe una continua necesidad de separar los compuestos de azufre de diferentes materias primas y gases de escape. En este caso, la desulfuración se debería hacer a ser posible sin gran coste energético y aparativo, puesto que el compuesto de azufre separado es un producto con valor comparativamente bajo. El compuesto de azufre empleado más frecuentemente en la industria es el ácido sulfúrico, de modo que un procedimiento de desulfuración que tenga como producto ácido sulfúrico es ventajoso. El rodeo a través de azufre elemental, como es habitual hoy día en la desulfuración en las refinerías según el procedimiento Claus, es menos ventajoso.

Partiendo del estado actual de la técnica, se plantea por consiguiente el problema de poner a disposición un procedimiento para el tratamiento de sustancias de partida que contienen azufre, especialmente de gases de escape, en el cual se obtenga como producto ácido sulfúrico. El procedimiento debe ser económico en cuanto a su instalación y funcionamiento. Debe servir especialmente para el aprovechamiento rentable de gases de proceso que contienen azufre, procedentes de la desulfuración de materias primas de las refinerías, y para la depuración de gases de escape. El procedimiento debe ser adecuado para el tratamiento de sustancias de partida que contienen azufre con un contenido no despreciable de compuestos nitrogenados, los cuales en la combustión pueden formar óxidos de nitrógeno no deseados. Al procedimiento, a ser posible, se deben poder añadir sustancias de partida que contengan azufre, de composición variable, sin que esto influya sobre el producto. Los compuestos de azufre que se producen en la refinería presentan, por ejemplo, diferentes cantidades de agua, respectivamente producen en la combustión cantidades variables de agua. Sin embargo, un contenido variable de agua puede llevar a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico, lo que se debería impedir.

Conforme a la invención, este problema se soluciona por un procedimiento conforme a la reivindicación independiente 1. Formas de ejecución preferidas se encuentran en las reivindicaciones dependientes.

Por lo tanto, es objeto de la invención un procedimiento continuo, en el cual diferentes sustancias de partida que contienen azufre reaccionan entre sí con oxígeno bajo formación de ácido sulfúrico.

El procedimiento conforme a la invención comprende sucesivamente los siguientes pasos

- I. combustión de sustancias de partida que contienen azufre, las cuales contengan al menos un compuesto que contiene azufre o azufre elemental o dióxido de azufre, así como compuestos nitrogenados, en un aparato de combustión bajo la formación de un gas de proceso que contiene SO_2 y H_2O ,
- II. secado del gas de proceso,
- III. oxidación catalítica de SO_2 a SO_3 en una primera etapa de contacto,
- IV. absorción de SO_3 ,
- V. eventualmente, traspaso a otras etapas de contacto para una ulterior oxidación catalítica de SO_2 a SO_3 , eventualmente con subsiguiente absorción de SO_3 .

La combustión en el paso I se realiza en un aparato de combustión no adiabático, el cual presenta al menos una entrada para el gas de combustión que contiene oxígeno y al menos una salida para el gas de proceso obtenido. Entre la entrada y la salida se encuentran al menos dos zonas sucesivas de combustión. Cada zona de combustión va seguida de un transmisor de calor para la refrigeración del gas de proceso. El aparato de combustión dispone, además, de una refrigeración de pared. El gas de combustión que contiene oxígeno se envía a través de la entrada al aparato de combustión y recorre sucesivamente las zonas de combustión. Las sustancias de partida que contienen azufre se inyectan en las zonas de combustión, donde se quemán.

La dosificación de las sustancias de partida y la refrigeración de las zonas de combustión se ajustan de tal manera para que en las zonas de combustión individuales se alcance una temperatura máxima de 2.000°C . Además, disminuye la temperatura máxima de zona de combustión a zona de combustión en sentido de la corriente.

El aparato de combustión es preferentemente una caldera tubular de agua (estructura tubo-tramo-tubo). Las calderas tubulares de agua son conocidas por el experto en técnicas de procesos químicos del estado de la técnica (véase, por ejemplo, Dubbel interactiv, Taschenbuch für den Maschinenbau, L.6.1.1). La intensa refrigeración de las paredes cuida de que la temperatura de pared permanezca por debajo de la temperatura característica de formación de sulfuros de hierro, de aproximadamente 480°C , aun cuando en las zonas de combustión reinen temperaturas de

hasta 2.000°C. La temperatura de pared se sitúa preferentemente en el intervalo de 200°C a 400°C, de modo particularmente preferido en el intervalo de 240 a 350°C.

El aparato de combustión presenta preferentemente un número de zonas de combustión en el intervalo de 2 a 8, de modo particularmente preferido en el intervalo de 2 a 5.

- 5 El procedimiento conforme a la invención se caracteriza porque las sustancias de partida que contienen azufre, que contienen compuestos nitrogenados, se dosifican en la primera zona de combustión y allí se queman. La dosificación y combustión de estas sustancias que contienen nitrógeno tiene lugar en este caso de modo que en la llama reinen condiciones reductoras. Esto significa que en la llama existe menos oxígeno que el necesario para la combustión completa de la sustancia que contiene azufre y nitrógeno (condiciones infraestequiométricas en relación al oxígeno). En este caso, en el centro de la zona de combustión y especialmente al final de la zona de combustión (visto en sentido de la corriente) reinan condiciones superestequiométricas en relación al oxígeno y las condiciones reductoras quedan limitadas localmente a la llama. Por estas condiciones reductoras en la llama se mitiga la formación de óxidos de nitrógeno.

- 15 Las condiciones reductoras en la llama se pueden crear, por ejemplo, empleando los denominados quemadores de bajo NO_x, conocidos desde hace tiempo por el experto en técnicas de combustión y energía (véase por ejemplo, Prabir Basu et al., *Boilers and Bumer. Design and Theory*, Mechanical Engineers Series, editorial Spriger, 2000, capítulo 9-9).

En las siguientes zonas de combustión se queman ulteriores sustancias de partida que contienen azufre, que no contienen o contienen cantidades despreciables de nitrógeno ligado.

- 20 Se puede pensar también, en quemar en la primera zona de combustión, junto a las sustancias de partida que contienen azufre con nitrógeno ligado, también sustancias de partida que contienen azufre.

Preferentemente, el aporte de energía que se introduce en el aparato de combustión por la sustancia de partida que contiene azufre con nitrógeno ligado representa máximo 30% del aporte total de la energía aportada al aparato de combustión por las sustancias de partida que contienen azufre.

- 25 El término, compuestos que contienen nitrógeno, se refiere aquí a compuestos en los cuales el nitrógeno se presenta ligado químicamente y no de forma elemental como N₂. Ejemplos de compuestos que contienen nitrógeno son NH₃ o aminas. En su combustión se corre el riesgo de la formación de NO_x. Una sustancia de partida que contiene azufre con nitrógeno ligado es una sustancia o mezcla de sustancias que, junto al menos una sustancia que contienen azufre, contiene al menos una sustancia nitrogenada que contiene nitrógeno ligado químicamente. Un ejemplo es un "Sour Water Stripper Gas" (gas separador de aguas ácidas) que se compone de aproximadamente de iguales cantidades molares de H₂S, NH₃ y H₂O. Sustancias de partida que contienen azufre son sustancias o mezclas de sustancias que contienen al menos un compuesto que contiene azufre, pudiendo ser esta sustancia que contienen azufre también azufre elemental o dióxido de azufre. Otro ejemplo más de compuesto que contiene azufre es H₂S. Un ejemplo de sustancia de partida que contiene azufre es "Amin Acid Gas" (gas de aminoácidos).

- 35 Preferentemente, la cantidad total del gas de combustión que se necesita para la reacción de la sustancia de partida que contiene azufre en el paso I y para la reacción del dióxido de azufre en el paso III (eventualmente también V) del procedimiento conforme a la invención, se introduce ya en la etapa I, es decir en el aparato de combustión.

- 40 Preferentemente, una parte del ácido sulfúrico producido se lleva en contracorriente con el gas de proceso que atraviesa las citadas etapas I a IV (respectivamente, eventualmente hasta V), para absorber el SO₃ conforme a las etapas IV (y eventualmente V) y secar el gas de proceso conforme al paso II.

Por ello, la proporción de hidrógeno y el contenido de agua en las sustancias de partida determinan la concentración del ácido sulfúrico que se puede producir.

- 45 Por la sustancia de partida que contiene azufre, según su composición, se introducen en el procedimiento mayores o menores cantidades de agua. Así, la sustancia de partida que contiene azufre puede contener ya una cierta cantidad de agua, pero igualmente cabe pensar que la sustancia de partida que contiene azufre contenga H₂S y eventualmente otras sustancias con hidrógeno ligado como, por ejemplo, amoniaco o hidrocarburos, los cuales en la combustión en el aparato de combustión llevan a la formación de agua. Cuanto mayor sea la proporción de agua que se introduce en el proceso por las sustancias de partida en forma de agua o de hidrógeno ligado, tanto más baja es la concentración del ácido sulfúrico obtenido.

- 50 Se prefiere ácido sulfúrico con una elevada concentración de al menos 96% en peso de H₂SO₄.

Por lo tanto, en una forma de ejecución preferida del procedimiento conforme a la invención se queman conjuntamente distintas sustancias de partida que contienen azufre, para ajustar una concentración precisa, deseada, de ácido sulfúrico. En este caso, se combinan conjuntamente sustancias de partida pobres en hidrógeno y ricas en hidrógeno.

Por sustancia de partida pobre en hidrógeno se entiende una sustancia de partida que contiene azufre que, por cada átomo de azufre introducido, introduce en el proceso menos átomos de hidrógeno que la sustancia de partida rica en hidrógeno.

5 Análogamente, una sustancia de partida rica en hidrógeno es por consiguiente una sustancia de partida que contiene azufre que, por cada átomo de azufre introducido, introduce en el proceso más átomos de hidrógeno que la sustancia de partida pobre en hidrógeno.

La cantidad de agua que introduce de más en el proceso la sustancia de partida rica en hidrógeno, para alcanzar la concentración deseada de ácido sulfúrico, tiene que ser compensada en cierta medida por la sustancia de partida pobre en hidrógeno.

10 Por lo regular, los gases de escape que se han de quemar presentan ya una elevada proporción de hidrógeno, como, por ejemplo, el "Sour Water Stripper Gas" (gas separador de aguas ácidas, el cual por cada átomo de azufre introduce en el proceso un total de siete átomos de hidrógeno, cuando el gas separador de aguas ácidas presenta una composición de exactamente 1/3 de H₂S, 1/3 de NH₃ y 1/3 de H₂O. Los gases de escape a quemar son por lo tanto regularmente sustancias de partida ricas en hidrógeno, las cuales para el ajuste preciso de la concentración de ácido sulfúrico se tienen que combinar con una sustancia de partida pobre en hidrógeno.

15 Como sustancia de partida pobre en hidrógeno se emplea preferentemente azufre elemental, puesto que el azufre, siempre que esté seco, no introduce en absoluto hidrógeno en el proceso.

20 Azufre se produce en grandes cantidades, por ejemplo, en refinerías con instalaciones Claus. La alimentación de azufre elemental en el proceso se efectúa en primer lugar para la regulación de la concentración deseada del ácido sulfúrico. Pero también se puede añadir a voluntad azufre en exceso en el procedimiento conforme a la invención. Una concentración de ácido sulfúrico "demasiado elevada" se puede compensar en este caso por adición dosificada de agua en el tanque de ácido. La ventaja de la adición dosificada de azufre elemental es la obtención incrementada de vapor de alta presión y ácido sulfúrico, unida a ello.

25 En una forma de ejecución preferida las sustancias de partida y su dosificación se ajustan entre sí, para fijar una determinada concentración de ácido sulfúrico.

En una forma de ejecución preferida las sustancias de partida (ricas y pobres en hidrógeno) y su dosificación en el aparato de combustión se ajustan entre sí de tal manera, que se obtenga un ácido sulfúrico con una concentración de al menos 96% en peso.

30 Un ácido sulfúrico del 96% en peso presenta por cada mol de H₂SO₄ 0,227 mol de H₂O. Además, en la molécula de H₂SO₄ se encuentra otra molécula más de agua. Esto significa que para obtener, por ejemplo, un ácido sulfúrico del 96% en peso, por cada mol de SO₃ se necesitan 1,227 mol de agua.

Las sustancias de partida pobres en hidrógeno y ricas en hidrógeno se pueden aportar al aparato de combustión juntas o por separado.

35 En el caso de la utilización preferida de azufre elemental como compuesto de azufre pobre en hidrógeno, la adición tiene lugar en la última zona de combustión (en sentido de la corriente).

Aquí, la adición de azufre tiene la ventaja adicional de que éste reduce los óxidos de nitrógeno que se han producido en anteriores zonas de combustión.

40 Bajo este aspecto, es también ventajoso, independientemente del ajuste de la concentración del ácido sulfúrico, inyectar azufre en la última zona de combustión para separar los óxidos de nitrógeno no deseados. Esto es especialmente válido porque al menos una sustancia de partida que contiene azufre del procedimiento conforme a la invención, contiene siempre nitrógeno ligado, y el gas de combustión puede contener eventualmente nitrógeno. Aun cuando la formación de óxidos de nitrógeno a partir de nitrógeno ligado se reprima en gran medida por la combustión en una zona de reducción local, anteriormente mencionada, no se puede impedir totalmente.

45 En este aspecto, las pequeñas cantidades de NO_x que se forman en la combustión se pueden reducir eficazmente por adición de azufre en la última zona de combustión.

50 La reducción selectiva no catalítica de NO_x por azufre ya se puso de manifiesto en cámaras de combustión adiabáticas y se empleó en una cámara de combustión no adiabática en el estrecho marco de temperaturas de 500°C a 700°C (véase, por ejemplo, documento EP1295849A2). Sin embargo, se comprobó sorprendentemente, que el efecto reductor selectivo del azufre es efectivo en un ancho margen de temperaturas, de modo que se puede emplear para el procedimiento de combustión conforme a la invención en un aparato de combustión no adiabático. Esto sucede preferentemente por adición de azufre en la última zona de combustión, en la que reinan temperaturas de combustión en el intervalo de 400°C a 1.200°C, preferentemente en el intervalo de 600°C a 1.000°C, de modo particularmente preferido por encima de 700°C y por debajo de 1.000°C.

En principio, el procedimiento es adecuado para todas las sustancias de partida / gases de escape que contienen azufre, imaginables, tales como por ejemplo, gases ácidos que resultan de un lavado con aminas y que, por lo tanto, pueden contener cantidades residuales de nitrógeno ligado en forma de aminas (véase por ejemplo, J. Kidnay, William R. Parrish: Fundamentals of Natural Gas Processing, CRC Press, 2006). Tales gases presentan habitualmente una proporción de 80-90% en mol de H₂S. Estos gases se definen aquí como el "Amine Acid Gas" (gas ácido de aminas) (AAG).

Otra posible sustancia de partida presente, al menos en parte, es el gas resultante de un "Sour-Water-Stripper" (SWSG) que presenta aproximadamente la composición molar 1/3 de H₂S, 1/3 de H₂O y 1/3 de NH₃. Este se designa también como "Sour Water Stripper Off-Gas" (véase, por ejemplo, Arthur Kohl, Richard Nielsen: Gas Purification, Fifth Edition, Gulf Publishing Company, 1997).

En una forma de ejecución ventajosa, se queman conjuntamente una sustancia que contiene azufre con nitrógeno ligado (preferentemente "Sour Water Stripper Gas", SWSG), un gas que contiene sulfuro de hidrógeno (preferentemente "Amine Acid Gas", AAG) y azufre elemental. La sustancia de partida que contiene nitrógeno y el gas que contiene sulfuro de hidrógeno, o una parte de estos, se dosifican en la primera zona de combustión. Para la combustión del de la sustancia de partida que contiene nitrógeno se emplea un quemador "Low-NO_x", para reprimir la formación de NO_x a partir del nitrógeno ligado. En la llama del quemador "Low-NO_x" reinan condiciones reductoras, mientras que en la zona restante de combustión existe un exceso de oxígeno. A la primera zona de combustión pueden seguir más zonas de combustión, en las cuales se quema gas que contiene sulfuro de hidrógeno. En la última zona de combustión se efectúa una adición de azufre elemental para reducir el NO_x formado en la combustión (a partir de N₂ y/o nitrógeno ligado). Por esta combustión escalonada se obtiene un gas de proceso con una gran proporción de SO₂ y bajas proporciones de NO_x. Si se utilizan, por ejemplo, SWSG como sustancia de partida que contiene nitrógeno y AAG como gas que contiene sulfuro de hidrógeno, entonces el aporte de energía introducido en el aparato de combustión por SWSG debería ser a lo sumo 30% del aporte total de energía introducido en el aparato de combustión por los compuestos de azufre.

En otra forma de ejecución preferida, junto a uno o varios compuestos de azufre, se aportan al aparato de combustión corrientes que contienen dióxido de azufre, las cuales tienen que ser tratadas térmicamente para oxidar los componentes molestos contenidos en ellas (por ejemplo, monóxido de carbono o componentes orgánicos). Estas corrientes pueden ser, por ejemplo, gases de escape del regenerador en "Fluid Catalytic Crackern" en la industria de procesamiento de petróleo a partir de procesos de calcinación o de instalaciones de separación de ácido sulfúrico. Los gases que contienen dióxido de azufre presentan habitualmente un contenido comparativamente bajo de oxígeno y llevan por lo tanto a una dilución del gas de combustión, lo cual puede ser ventajoso para el control de la temperatura en el aparato de combustión. Los gases de escape se aportan así a un aprovechamiento razonable.

Para la combustión de las sustancias de partida se utiliza un gas de combustión que contiene oxígeno. El contenido en volumen de oxígeno en el gas de combustión es al menos 20%, preferentemente al menos 50%, de modo particularmente preferido al menos 70%, muy particularmente preferido al menos 90% y máximo preferido al menos 95%.

Cabe pensar que para la inyección de las sustancias de partida en el aparato de combustión y/o para la refrigeración de las boquillas, utilizar gas de combustión.

Si, por ejemplo, H₂S y O₂, en forma pura, se hacen reaccionar entre sí, la temperatura adiabática de llama es aproximadamente de 3.000°C. El objetivo es llevar la combustión de tal modo que la temperatura adiabática de la llama no sobrepase de 2.000°C.

Preferentemente, para la inyección de las sustancias de partida y/o para la refrigeración de las boquillas se utiliza por lo tanto un gas que disponga de una proporción de oxígeno más baja que el gas de combustión. Como gas denominado de inyección y/o gas de refrigeración de las boquillas, se puede utilizar, por ejemplo, aire o preferentemente, al menos en parte, gas de proceso reciclado que contiene SO₂. También cabe pensar en emplear corrientes gaseosas que contengan SO₂ con bajo contenido de oxígeno (por ejemplo, gas de escape de instalaciones de calcinación o del regenerador del "Fluid Catalytic Crackers").

Por el menor contenido de oxígeno del gas de inyección y/o de refrigeración de las boquillas, se reduce la concentración de oxígeno en la inmediata proximidad de las puntas de las boquillas y así se separan las temperaturas punta de la llama de las puntas de la boquilla. De esta manera se impiden los deterioros de las boquillas debido a las altas temperaturas. En una forma de ejecución preferida, los componentes que entran en el aparato de combustión (gas de combustión y/o sustancias de partida que contienen azufre) se diluyen mediante la adición de gas reciclado del proceso. El gas de proceso reciclado (gas circulante) se compone por lo tanto principalmente de cantidades de SO₂ y/u O₂ sin reaccionar, y se evacua del proceso después de una absorción de SO₃, es decir a continuación de la etapa IV y/o V. En una forma de ejecución preferida una parte del gas de proceso, después de la etapa IV, se recicla al aparato de combustión.

La dilución lleva a un desarrollo de calor mejor controlable a la entrada de los componentes de reacción en el aparato de combustión.

Por la intensa refrigeración en el aparato de refrigeración el gas de proceso formado en la combustión se enfría desde una temperatura de 2.000°C a una temperatura de 300°C hasta aproximadamente 420°C. El calor de reacción se puede utilizar, por ejemplo, para la creación de vapor de alta presión a, por ejemplo, 30 bar. Con ello se consigue un alto grado de eficacia energética del procedimiento global.

- 5 El gas de proceso, que abandona el aparato de combustión a una temperatura de 300°C a 420°C aproximadamente, se compone esencialmente de SO₂, O₂ y agua. Para realizar la siguiente oxidación catalítica de SO₂ a SO₃, a ser posible en ausencia de agua, el gas de proceso se seca (paso II); esto sucede preferentemente mediante el ácido sulfúrico que se forma en las etapas de absorción de SO₃.

- 10 La separación de agua se realiza, como es conocido por el experto en la materia, por ejemplo en una columna de relleno a la que preferentemente se aportan en contracorriente ácido sulfúrico concentrado y la mezcla a secar SO₂/H₂O del paso I. Para evitar un deterioro de la columna de relleno, la mezcla a secar SO₂/H₂O del paso I se enfría previamente. Esto tiene lugar como conoce el experto en un "quenche" (refrigerador brusco) en el que se inyecta el fluido procedente de la columna de secado y se enfría por evaporación de la corriente gaseosa caliente del paso I.

- 15 En una forma de ejecución preferida el gas de proceso, antes del secado, se enfría en un "quenche" a una temperatura del orden de aproximadamente 60°C con el ácido sulfúrico que fluye de la columna de secado. En la columna de secado, el gas refrigerado y el ácido sulfúrico formado en la 1ª etapa de absorción, se llevan en contracorriente a través de un empaquetamiento.

- 20 En esta etapa del procedimiento, se fija la concentración del producto o la concentración de venta del ácido sulfúrico. Preferentemente, después del enfriamiento brusco, el ácido sulfúrico posee una concentración de 96% o 98%, de modo particularmente preferido una concentración de 96%.

- 25 El ácido sulfúrico desecado de esta etapa absorbe durante el secado considerables cantidades de SO₂, que preferentemente se separan. La separación se hace, por ejemplo, utilizando una columna de burbujas o una columna empaquetada, con ayuda del gas de combustión empleado en la combustión en el paso I. Por la cabeza de la columna se introducen el ácido sulfúrico y, en contracorriente, una parte del gas de combustión necesario. Enriquecido con SO₂, el gas de combustión se lleva entonces a la combustión.

- 30 La mezcla gaseosa secada, resultante del paso II, contiene preferentemente dióxido de azufre y oxígeno en una relación volumétrica de 0,5 a 1,5, preferentemente de 0,8 a 0,9. Esta mezcla gaseosa se puede aportar inmediatamente al procedimiento de contacto, descrito más abajo, a un aparato tubular de contacto, sin que sea necesaria una dilución y/o un aporte más de oxígeno y/o de dióxido de azufre.

- 35 En el paso III del procedimiento conforme a la invención, el dióxido de azufre obtenido en el paso I sigue reaccionando a trióxido de azufre. La reacción para dar el trióxido de azufre tiene lugar mediante un procedimiento de contacto. Preferentemente, se utiliza al menos un aparato tubular de contacto tal como el que se describe, por ejemplo, en el documento WO2008/052649A 1. A un aparato tubular de contacto de este tipo se pueden aportar gases de contacto con un contenido de dióxido de azufre de hasta 66% en volumen, puesto que el aparato tubular de contacto se caracteriza por una intensa evacuación de calor.

- 40 Para que los tubos de reacción del aparato tubular de contacto funcionen de forma casi isotérmica, tiene lugar una continua evacuación de calor mediante un medio refrigerante que se lleva a través de los tubos exteriores. Preferentemente, la evacuación de calor tiene lugar a través de un circuito intermedio. Por el circuito intermedio se evacúa el calor de los tubos de reacción y se transfiere a un intercambiador de calor indirecto, conectado a continuación, a un medio ulterior para su aprovechamiento energético. Así tiene lugar, por ejemplo, un aprovechamiento energético para la creación de vapor no inmediatamente por el calor liberado por los tubos de reacción, sino que por el calor una vez transmitido por el circuito intermedio.

- 45 El medio de refrigeración se puede llevar en contracorriente o a favor de la corriente. En virtud del transcurso exotérmico de la reacción, la conducción a favor de la corriente es la opción preferida. Esta ofrece claras ventajas en cuanto a evitar con seguridad los excesos de temperatura locales en el catalizador y en cuanto al caudal másico del medio de refrigeración que ha de circular por el circuito.

Como medio de refrigeración para la evacuación indirecta de calor a través del circuito intermedio se pueden tener en cuenta fundamentalmente: aceites portadores de calor, sales fundidas, soluciones salinas, vapor, gases y/o aire.

- 50 El calor a evacuar del circuito de refrigeración intermedio, del orden de temperaturas de aproximadamente 220°C a 550°C, preferentemente de 300°C a 450°C, se puede realizar a través de un intercambiador de calor preferentemente en forma de vapor para su utilización ulterior en el proceso.

- 55 Habitualmente, el catalizador en los tubos de reacción está constituido por un metal o derivado de metal catalíticamente activo, depositado sobre un material inerte, soporte del catalizador, estable a la temperatura, eventualmente provisto de promotores. Habitualmente, el catalizador es, por ejemplo, V₂O₅ con sales de potasio y de

sodio, soportado sobre SiO₂. Alternativamente se puede emplear también un catalizador de pentóxido de vanadio dopado con cesio, habitual comercialmente.

5 El hecho de que en el paso III del procedimiento conforme a la invención se instalen marcos de temperatura y especialmente máximos de temperatura dentro de los límites establecidos en cuanto a la concentración de dióxido de azufre, se determina esencialmente en la fase de diseño. Parámetros esenciales para el diseño son temperatura de entrada del gas, velocidad del gas, dilución del catalizador, geometría de los tubos y rendimiento de la refrigeración.

10 Las condiciones se eligen habitualmente de tal manera, que el catalizador al añadir un catalizador de pentóxido de vanadio, con o sin cesio, no supere en ningún lugar el nocivo valor límite de 640°C. Las condiciones se eligen preferentemente de manera, que a lo largo de los tubos se establezca un perfil de temperaturas, en el cual la temperatura de entrada se sitúe en el intervalo de 380°C a 450°C, preferentemente 400°C a 450°C, y la temperatura de salida en el intervalo de 430°C a 500°C, así como que el máximo de temperatura no sea superior a 580°C.

15 Para mejorar el perfil de temperaturas a lo largo de la altura de vertido del catalizador, el catalizador se puede mezclar con un material inerte, térmicamente estable, especialmente con el material puro del soporte del catalizador, tal como por ejemplo, vidrio, SiO₂, Al₂O₃ o demás óxidos habituales, cerámica, gel de sílice o zeolitas, preferentemente vidrio y cerámica.

Habitualmente, el catalizador empleado se ajusta primero en cuanto a su reactividad por mezclado con el material inerte en una relación cuantitativa de 1:100 a 100:1. Preferentemente, material inerte y catalizador se mezclan en una relación cuantitativa de 90:10 a 40:60, de modo particularmente preferido de 80:20 a 40:60.

20 El gas procedente de la etapa de secado, antes de la primera etapa de contacto que preferentemente está formada por un aparato tubular de contacto, se precalienta a la temperatura de entrada necesaria (véase más arriba) en un intercambiador de calor, en contracorriente con el gas producido por esta reacción. En el reactor el SO₂, aproximadamente en el 80%, se oxida a SO₃ con el oxígeno presente en forma superestequiométrica. El calor de la reacción fuertemente exotérmica se disipa en el reactor de haz de tubos, por el lado de la carcasa, por un medio de transferencia de calor, de manera que el gas producido abandona el reactor con una temperatura de casi 480°C. El circuito de transferencia de calor produce nuevamente, por ejemplo, vapor de alta presión

25 La mezcla de gases resultante de la reacción catalítica se lleva en el paso IV del procedimiento conforme a la invención a un absorbedor para separar el SO₃. La absorción se efectúa, como ya se ha descrito, utilizando ácido sulfúrico obtenido en el proceso y que se lleva en contracorriente con el gas de proceso.

30 En esta primera etapa de absorción la concentración de SO₃ puede tan elevada que una columna de absorción convencional no puede evacuar el calor de absorción que se libera. En tal caso, en la primera absorción se utiliza una columna de película descendente. En este caso, se trata de un haz de tubos vertical, que se alimenta por arriba con ácido sulfúrico y por abajo con el gas. El ácido sulfúrico fluye hacia abajo en los tubos como fina película y reacciona con el SO₃ procedente de la corriente gaseosa para dar ácido sulfúrico. El calor que se libera se disipa por el lateral de la carcasa con agua de refrigeración.

35 La mezcla de gases resultante del primer aparato tubular de contacto presenta habitualmente una relación de masa de SO₂:SO₃ en el intervalo de 1:50 a 1:2, preferentemente en el intervalo de 1:7 a 1:3 y de modo muy preferido de 1:6 a 1:4. Esto significa que el gas resultante de la primera etapa de contacto presenta una marcada cantidad residual de dióxido de azufre que no ha reaccionado. La mezcla de gases presenta, además, cantidades residuales de oxígeno y eventualmente otros componentes.

En una forma de ejecución preferida del procedimiento conforme a la invención, el aparato tubular de contacto va seguido de uno o varios absorbedores intermedios y de una o varias etapas más de contacto, para separar SO₃ del gas de reacción y reducir las cantidades restantes de SO₂ en el gas de proceso.

45 Las concentraciones de SO₃ después de varias etapas de contacto son habitualmente lo suficientemente bajas como para ser absorbidas en una columna compactada.

Las demás etapas de contacto pueden ser aparatos tubulares de contacto. Pero también cabe pensar, en cuanto a estas etapas de contacto, que se trata de parrillas convencionales como las que habitualmente se utilizan para la oxidación catalítica de SO₂ a SO₃.

50 Un aparato tubular de contacto es adecuado en virtud de la intensa evacuación de calor, especialmente en el caso de elevadas concentraciones de entrada del dióxido de azufre (véase WO2008/052649A1). Después de atravesar dos aparatos tubulares de contacto, la concentración de SO₂ en la corriente gaseosa, también en el caso de elevadas concentraciones iniciales de SO₂, por lo regular se ha reducido de tal modo como para poder llevar a cabo una reacción ulterior a SO₃ en parrillas convencionales. Aquí, en concentraciones de SO₂ aún bajas, se puede ajustar el rendimiento que se desea alcanzar por medio de una correspondiente capa de catalizador.

Entre cada una de las etapas de contacto tiene lugar respectivamente una absorción de SO_3 con ácido sulfúrico del proceso.

5 La última etapa de absorción, en virtud de la relativamente baja concentración de SO_3 , se puede realizar en forma de columna compactada. Aquí, la corriente gaseosa se lleva en contracorriente con el ácido sulfúrico del tanque de producto.

El ácido sulfúrico, después de las etapas de absorción en las parrillas convencionales y antes de llegar al absorbedor de película descendente, se vuelve a enfriar a 40°C , puesto que en este aparato la mayor parte del calor que se libera en la reacción de SO_3 y H_2O a H_2SO_4 , se libera en el procedimiento.

10 Puesto que la mayoría de las reacciones se efectúa en el primer aparato tubular de contacto y en el subsiguiente absorbedor de películas descendente, y en la corriente gaseosa después del absorbedor de película descendente se encuentra aún una gran proporción de oxígeno y dióxido de azufre que no ha reaccionado, una parte de esta corriente gaseosa se lleva de vuelta al aparato de combustión.

15 Este reciclaje es, por una parte importante para controlar el comportamiento de la temperatura en el aparato de combustión y, por otra, es económicamente interesante en virtud del alto contenido de oxígeno en esta corriente gaseosa, el cual se puede aprovechar en la etapa de combustión, minimizando así los costes de producción. En este caso, se prefiere particularmente un reciclaje de 80% en peso al aparato de combustión. La corriente gaseosa restante se lleva a las demás etapas de reacción para cumplir la normativa para los gases de escape.

20 En diferentes posiciones del proceso tiene lugar una recuperación de calor, preferentemente para la creación de vapor, agua caliente y/o energía eléctrica. Por lo tanto, la presente invención es particularmente adecuada para la transformación de gases de escape que contienen azufre, procedentes de una refinería, puesto que la refinería se caracteriza por una gran demanda de energía. El reciclaje de energía a partir de la producción de ácido sulfúrico conforme a la invención al proceso de refinado y/o al procedimiento de desulfuración conduce, por lo tanto, a un favorable balance global de energía. Se puede pensar en aprovechar el gas de combustión como corriente de empuje para el gas del circuito, por ejemplo, en una bomba de chorros, y llevar todo el proceso a una presión más elevada (habitualmente 2-6 bar) para reducir el volumen de aparatos y para mejorar el transporte de material relativo al gas en el caso de la absorción.

A continuación, como ejemplo, se ilustrará con más detalle la invención, pero sin limitarla a las características descritas.

30 La Figura 1 muestra esquemáticamente una forma de ejecución preferida del dispositivo conforme a la invención como diagrama de bloques (véase ejemplo).

35 La Figura 2a muestra esquemáticamente una forma de ejecución preferida del aparato de combustión conforme a la invención (a). A través de una entrada inferior (601) se aporta el gas de combustión (102) que contiene O_2 al aparato de combustión. A esta corriente gaseosa principal no se pueden añadir componentes del procedimiento conforme a la invención ni de los procesos conectados a continuación del procedimiento conforme a la invención, que no hayan reaccionado (gas de circulación 103). El aporte del compuesto de azufre (101) tiene lugar en el sentido de la corriente en tres zonas de combustión sucesivas (301, 302, 303, representadas por líneas a trazos). El respectivo aporte del compuesto de azufre (101) tiene lugar en este caso lateralmente (610, 620, 630). Tal como se ha descrito anteriormente, para la inyección de sustancias de azufre líquidas se puede utilizar, por ejemplo, gas del circuito (no representado explícitamente en la figura). Las zonas de combustión se han diseñado no adiabáticas, lo cual en el presente caso se realiza, entre otras cosas, por una refrigeración de pared (500). Entre las zonas de combustión se han dispuesto, además, intercambiadores de calor para la refrigeración (401, 402). A continuación de la última zona de combustión (303) tiene lugar otra refrigeración (403), antes de que el gas de reacción (104) abandone el aparato de combustión conforme a la invención.

45 La figura 2b muestra esquemáticamente otra forma de ejecución preferida del aparato de combustión (a) conforme a la invención. A través de una entrada inferior (601) se aporta el gas de combustión (102) que contiene O_2 al aparato de combustión. A esta corriente gaseosa principal no se pueden añadir componentes del procedimiento conforme a la invención, que no hayan reaccionado, o que se añaden por separado a través de la entrada inferior (601) (gas de circulación 103). El aporte de una parte de los compuestos de azufre ($\text{S} / \text{H}_2\text{S}$, 610a) tiene lugar en este caso en la primera zona de combustión (301), centralmente en el aporte del gas de combustión (601) o lateralmente (S , 610b) y a las demás zonas de combustión, respectivamente lateralmente (S , 620, 630). Tal como se ha descrito anteriormente, se pueden aportar varios compuestos de azufre diferentes (por ejemplo, compuestos de azufre con nitrógeno ligado, compuestos de azufre sin nitrógeno ligado, azufre líquido) (no representado explícitamente en la figura) y para la inyección de sustancias de azufre líquidas y para la refrigeración de las boquillas se puede utilizar, por ejemplo, gas del circuito (no representado explícitamente en la figura). Las zonas de combustión se han diseñado no adiabáticas, lo cual en el presente caso se realiza, entre otras cosas, por una refrigeración de pared (500). Entre las zonas de combustión se han dispuesto, además, intercambiadores de calor para la refrigeración (401, 402). A continuación de la última zona de combustión (303) tiene lugar una refrigeración (403) ulterior, antes de que el gas de reacción (109) abandone el aparato de combustión conforme a la invención.

La Figura 3 muestra una sección transversal a través del aparato de combustión (a) que se muestra en la Figura 2a y 2b a la altura de los puntos de inyección laterales (620) para el compuesto de azufre (101). Existen cuatro boquillas que producen una inyección (121) en forma de abanico del compuesto de azufre. Igualmente, la refrigeración de pared 500 se ha representado esquemáticamente.

- 5 La Figura 4a muestra esquemáticamente una ejecución preferida de una boquilla para la dosificación de gases que contienen azufre a la cámara de combustión. En la tubería de entrada se ha introducido un cuerpo de rotación que produce una ampliación del cono α de entrada de gas.

La Figura 4b muestra esquemáticamente una ejecución preferida de la entrada (601) para el gas de combustión (102), a través de la que se añaden también centralmente sustancias de partida que contienen azufre con nitrógeno ligado. Esta forma de ejecución es análoga a un quemador "Low-NO_x", siempre que el aporte del gas de combustión que contiene oxígeno (102) y gases del circuito (103) tenga lugar escalonadamente, directamente en el quemador.

La Figura 5 muestra el perfil de temperaturas en un aparato de combustión preferentemente utilizado, en sentido de la corriente a lo largo de una línea L, que conduce paralelamente a una sección longitudinal a través del aparato de combustión. La temperatura T se incrementa primeramente en la primera zona de combustión 301 hasta un valor máximo T₃₀₁. Este valor máximo se mantiene por refrigeración a un valor de $\leq 2000^{\circ}\text{C}$. A la zona de combustión 301 se ha acoplado a continuación una refrigeración 401 intermedia, que provoca un descenso de temperatura. La temperatura se incrementa después en la segunda zona de combustión 302 a un valor máximo T₃₀₂ que es menor que T₃₀₁. También la zona de combustión 302 tiene acoplada a continuación una intensa refrigeración (402); la temperatura desciende. En la tercera zona de combustión 303 el gas de proceso alcanza finalmente una temperatura máxima T₃₀₃, que es menor que T₃₀₂. Antes de que el gas de proceso abandone el aparato de combustión, aquel se refrigera de nuevo (403).

Cabe señalar, que el perfil de temperaturas varía a lo largo de la sección transversal del aparato de combustión; así, las temperaturas en la proximidad de las paredes del aparato de combustión, a causa de la refrigeración de pared son claramente más bajas que en las zonas alejadas de las paredes.

25 Ejemplo

A continuación, se describirá como un ejemplo de ejecución el resultado de un cálculo numérico para la producción de alrededor de 16 t/h en peso de ácido sulfúrico al 96%. El procedimiento se lleva a cabo en una instalación conforme a la Figura 1.

30 Como sustancias de partida, 6,1 t/h de "Amin-Acid-Gas" (gas de aminoácido) con una composición de 85% en mol de H₂S, 7% en mol de H₂O, 5% en mol de CO₂ y 3% en mol de CH₄, 0,8 t/h de "Sour-Water-Stripping-Gas" (gas separador de aguas ácidas) con una composición de 33% en mol de H₂S, 33% en mol de H₂O, 33% en mol de NH₃ y 1% en mol de CH₄, 0,2 t/h de azufre elemental líquido (S₂) (101) y 12,2 t/h de gas de combustión (102) con una proporción en masa de 99,5% de oxígeno y 0,5% de nitrógeno, se aportan a un aparato de combustión (a) con tres zonas de combustión.

35 Aparte de esto, a la cámara de combustión se incorporan 8,2 t/h de gas reciclado (103) el cual procede de la primera etapa de absorción y tiene una composición de 36,6% en mol de O₂, 35,0% en mol de CO₂, 15,7% en mol de N₂, 12,7% en mol de SO₂, así como trazas de otros componentes.

40 En el aparato de combustión tiene lugar una completa oxidación del gas educto, de modo que a la salida de la cámara de combustión se obtienen 30,1 t/h de mezcla gaseosa (104) que contiene SO₂, la cual se compone de 29,3% en mol de SO₂, 31,8% en mol de H₂O, 22,6% en mol de O₂, 11,2% en mol de CO₂, 5,1% en mol de N₂, así como trazas de otros componentes. La combustión se lleva en este caso de tal modo que no se forman óxidos de nitrógeno, sino que el nitrógeno ligado del amoníaco reacciona para dar N₂.

45 La mezcla gaseosa que contiene SO₂ se refrigera en el aparato de combustión en virtud de las reacciones fuertemente exotérmicas, tanto a través de las paredes del aparato como también entre las etapas de combustión. El calor evacuado se utiliza para la creación de vapor caliente y vapor sobrecalentado para la producción de corriente eléctrica a través de una turbina. Así se libera una cantidad de calor de aproximadamente 25 WM, la cual se utiliza para la producción de casi 30 t/h de vapor de alta presión (30 bar).

50 El gas de humo que contiene SO₂ abandona el aparato de combustión con una temperatura de 300°C a 350°C y se seca entonces en una etapa de secado en contracorriente con ácido sulfúrico altamente concentrado (112) de la etapa de absorción (e). Puesto que a temperaturas por debajo de 300°C se puede producir una condensación de agua y la formación de ácido sulfuroso, la corriente gaseosa se enfría primero en un "quenche" (enfriador brusco) ácido (b) a casi 60°C, antes de que sea transferida a la columna de secado (c).

La absorción con ácido sulfúrico separa el agua de la corriente de humo hasta unas pocas ppm, antes de la entrada en el aparato tubular de contacto (105).

El ácido sulfúrico (113) abandona el “quenche” con una composición de casi 96% en peso de H_2SO_4 y, en virtud de la elevada proporción de SO_2 en la corriente gaseosa demasiado seca, tiene una marcada proporción de SO_2 disuelto, el cual en una columna de rectificación (1) se extrae por disolución con una parte del gas de combustión. El ácido sulfúrico (114) se bombea a continuación a un tanque de ácido (k), del cual se absorbe de forma continua la corriente de producto (115) de casi 16 t/h de ácido sulfúrico al 96% al tanque de almacenamiento del producto (201).

La corriente de gas de proceso (105) para el aparato tubular de contacto (d) se calienta en un intercambiador recuperativo de calor con ayuda de la corriente del producto procedente del reactor, a la temperatura de reacción de entrada de 400°C.

En el aparato tubular de contacto, el SO_2 contenido en la corriente gaseosa se hace reaccionar en un 80%, de modo que a la salida del aparato tubular de contacto se presenta una mezcla gaseosa (106) constituida por 38,8% en mol de SO_3 , 21,6% en mol de O_2 , 20,6% en mol de CO_2 , 9,7% en mol de SO_2 , y otros componentes con una temperatura de 480°C.

Después de atravesar el intercambiador recuperativo de calor para el precalentamiento del corriente educto para el aparato tubular de contacto, la mezcla gaseosa a una temperatura de 148°C se lleva a una columna de goteo (e). En esta columna, la parte de SO_3 en la corriente gaseosa se absorbe, hasta dejar solo trazas, por el ácido sulfúrico (111), llevado en contracorriente. El ácido del fondo de la columna de goteo se enfría a 40°C a través de un intercambiador de calor de haz de tubos y se bombea a continuación a la etapa de secado.

Los componentes no absorbidos de la fase gaseosa, con un caudal másico de 10,2 t/h y una composición de 36,6% en mol de O_2 , 35,0% en mol de CO_2 , 12,7% en mol de SO_2 , 15,7% en mol de N_2 , y cantidades mínimas de otros componentes, se dividen en dos corrientes en un separador de gases de escape (f). Delante del separador de gases se integra en el sistema un ventilador para compensar las pérdidas de presión en el procedimiento. La mayor parte del gas de proceso, del 80%, se lleva de nuevo al aparato de combustión (103). La parte más pequeña (108) posee una concentración de SO_2 claramente demasiado elevada para cumplir las exigencias legales (véase por ejemplo Disposición técnica para el control de la calidad del aire, Primera regulación administrativa general de la Ley federal de control de la contaminación del gobierno alemán). Por lo tanto, se le lleva a un tratamiento de gas residual, constituido por dos parrillas convencionales para la oxidación del dióxido de azufre, con la correspondiente etapa de absorción.

La corriente de gas de escape (108) con un caudal másico de 2 t/h, se lleva a una temperatura de reacción de 400°C a través de un intercambiador recuperativo de calor por la corriente de gas producto de la primera parrilla, y se aporta a la primera etapa de reacción (g) de la parrilla. Aquí, el SO_2 restante contenido en la corriente gaseosa se oxida a SO_3 hasta alcanzar el equilibrio químico. Después del intercambio recuperativo de calor, la corriente gaseosa se aporta a una absorción intermedia (h) en la que el SO_3 formado se absorbe casi completamente. La misma etapa del procedimiento se lleva a cabo en la segunda etapa de parrilla (i) y en la subsiguiente absorción final (j).

Después de atravesar el intercambiador de calor para precalentar las alimentaciones para la etapa de reacción del gas residual, la mezcla gaseosa con una temperatura de 132°C se aporta a la absorción final (j). Esta tiene lugar en una columna de relleno, en la cual la parte de SO_3 en la corriente gaseosa se absorbe hasta mínimas trazas por el ácido sulfúrico (110) del tanque de ácido (k), llevado en contracorriente. El ácido del fondo de la columna se lleva a la columna de absorción intermedia. Desde allí, el ácido (111) se bombea a un intercambiador de calor de haz de tubos, se enfría a 40°C y finalmente se aporta por la cabeza de la columna de película descendente de la primera etapa de absorción (e). La corriente de gases de escape (109) procedente del absorbedor final (j) tiene una concentración de SO_2 de 50 ppm en volumen y se evacúa del sistema por una chimenea.

Referencias:

101 Sustancias de partida que contienen azufre (AAG, SWSG, SO_2 , S_2 (1))

102 Gas de combustión

103 Gas recirculado del proceso (gas de circuito)

104 Gas de proceso procedente del aparato de combustión

105 Gas de proceso después del “Quenche” (enfriamiento brusco) y secado antes de la entrada en la primera etapa de contacto.

106 Gas de proceso antes de la entrada en la columna de película descendente

107 Gas de proceso hacia el separador de gases

108 Gas de proceso para la segunda y tercera columna de contacto

109 Corriente de gas de escape del absorbedor final

ES 2 631 918 T3

- 110 Ácido sulfúrico llevado en contracorriente
- 111 Ácido sulfúrico después del absorbedor final y del absorbedor intermedio
- 112 Ácido sulfúrico después de la columna de película descendente
- 113 Ácido sulfúrico después de la etapa de secado
- 5 114 Ácido sulfúrico después de la columna de rectificación (calidad del producto)
- 115 Salida de producto ácido sulfúrico del tanque de ácido sulfúrico
- 120 Puntos de aporte de sustancias de partida que contienen azufre
- 121 Sustancias de partida que contienen azufre inyectados
- 201 Tanque de almacenamiento de producto ácido
- 10 202 Chimenea
- 301 Zona de combustión
- 302 Zona de combustión
- 303 Zona de combustión
- 401 Transmisor de calor
- 15 402 Transmisor de calor
- 403 Transmisor de calor (sobrecalentador)
- 500 Refrigeración de pared
- 601 Entrada para gas de combustión
- 610 Puntos de inyección para el compuesto de azufre
- 20 620 Puntos de inyección para el compuesto de azufre

- (a) Aparato de combustión
- (b) "Quenche" (enfriador brusco)
- (c) Secado
- 25 (d) Primera etapa de secado, aparato tubular de contacto
- (e) Columna de película descendente
- (f) Separador de gas
- (g) Segunda etapa de secado
- (h) Absorbedor intermedio
- 30 (i) Tercera columna de contacto
- (j) Absorbedor final
- (k) Tanque de ácido
- (l) Columna de rectificación

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento continuo para la producción de ácido sulfúrico, que comprende los pasos
 - I. combustión de sustancias de partida que contienen azufre, las cuales contienen al menos un compuesto que contiene azufre o azufre elemental o dióxido de azufre, así como compuestos nitrogenados, en un aparato de combustión bajo la formación de un gas de proceso que contiene SO_2 y H_2O ,
 - II. secado del gas de proceso,
 - III. oxidación catalítica de SO_2 a SO_3 en una primera etapa de contacto,
 - IV. absorción de SO_3 ,
 - V. eventualmente, recorrido por otras etapas de contacto para una ulterior oxidación catalítica de SO_2 a SO_3 , eventualmente con subsiguiente absorción de SO_3 .

caracterizado porque en el paso I una corriente gaseosa principal, que comprende un gas de combustión que contiene oxígeno, se lleva a través del aparato de combustión y las sustancias de partida que contienen azufre se aportan en la corriente gaseosa principal a lo largo de la corriente principal, en varias zonas de combustión, en donde se queman, enfriándose el gas de proceso entre las zonas de combustión, y quemándose aquellas sustancias de partida que contienen azufre, que contienen compuestos nitrogenados, en la primera zona de combustión, en una llama en la cual reinan condiciones reductoras, de manera que se reprima la formación de óxidos de nitrógeno.

2. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la cantidad global del gas de combustión que se necesita para la reacción en el paso I de las sustancias de partida que contienen azufre y para la reacción del dióxido de azufre en el paso II y eventualmente en el paso V, se introduce ya en el paso I, es decir se aporta al aparato de combustión.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** una parte del ácido sulfúrico producido se aporta en contracorriente al gas de proceso que recorre las citadas etapas I a IV respectivamente eventualmente hasta V, para absorber el SO_3 conforme a los pasos IV y eventualmente V, y para secar el gas de proceso conforme a la etapa II.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** una sustancia de partida pobre en hidrógeno y una sustancia de partida rica en hidrógeno se queman conjuntamente, ajustándose entre sí las sustancias de partida y sus corrientes dosificadas para fijar una concentración de ácido sulfúrico acordada.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** una sustancia de partida rica en hidrógeno y una sustancia de partida pobre en hidrógeno se dosifican conjuntamente en el aparato de combustión y allí se queman, ajustándose entre sí las corrientes dosificadas de la sustancia de partida pobre en hidrógeno y la sustancia rica en hidrógeno de tal manera que, por cada mol de trióxido de azufre formado en el procedimiento, se introducen en el procedimiento 1,227 mol de agua o menos o se forman en el procedimiento.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 o 5, **caracterizado porque** la sustancia de partida pobre en hidrógeno es azufre elemental.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** se dosifica azufre elemental en la última zona de combustión situada a favor de la corriente, para reducir NO_x y/o para ajustar una determinada concentración de ácido sulfúrico.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** un "Sour Water Stripper Gas" (gas separador de aguas ácidas) y azufre elemental se queman conjuntamente, dosificándose el gas separador de aguas ácidas en la primera zona de combustión y el azufre elemental en la última zona de combustión.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** las corrientes que contienen dióxido de azufre, que contienen partes combustibles tales como, por ejemplo, monóxido de carbono y/o compuestos orgánicos, se introduce dosificados en el aparato de combustión.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la oxidación catalítica en el paso III se lleva a cabo en un aparato tubular de contacto.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** una parte del gas de proceso, después de la etapa IV o V se vuelve a llevar a la etapa de combustión I.

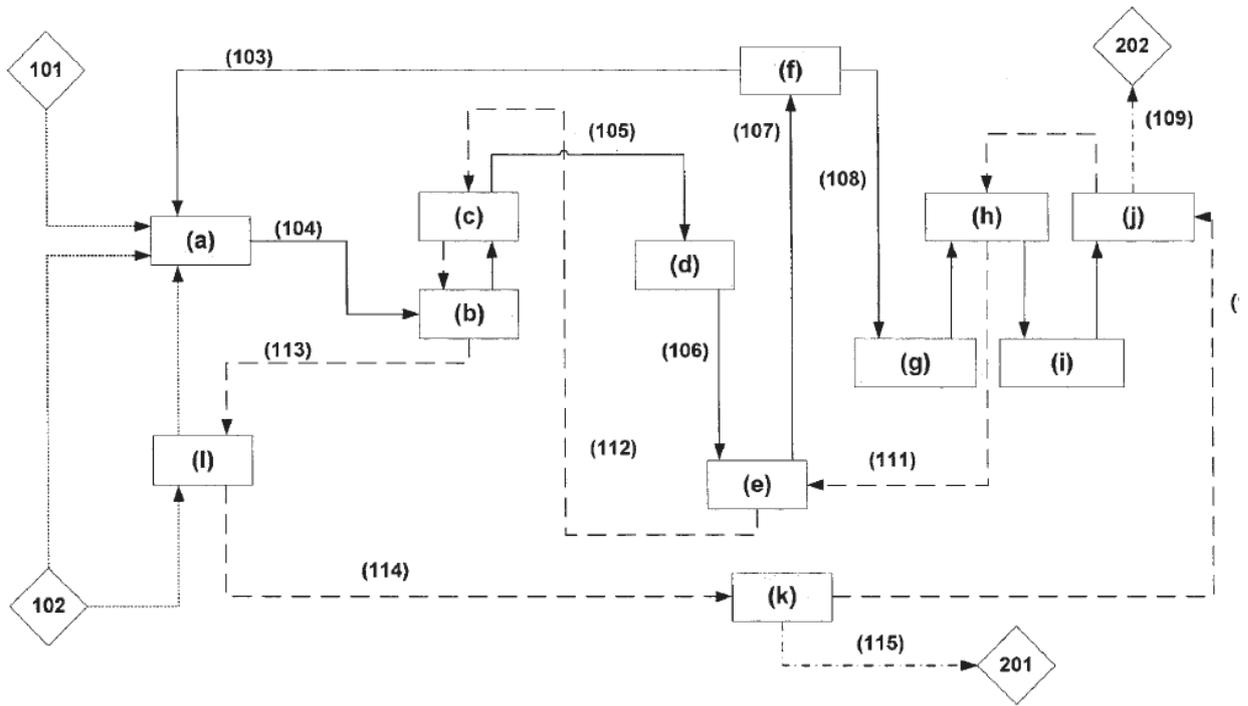


Fig. 1

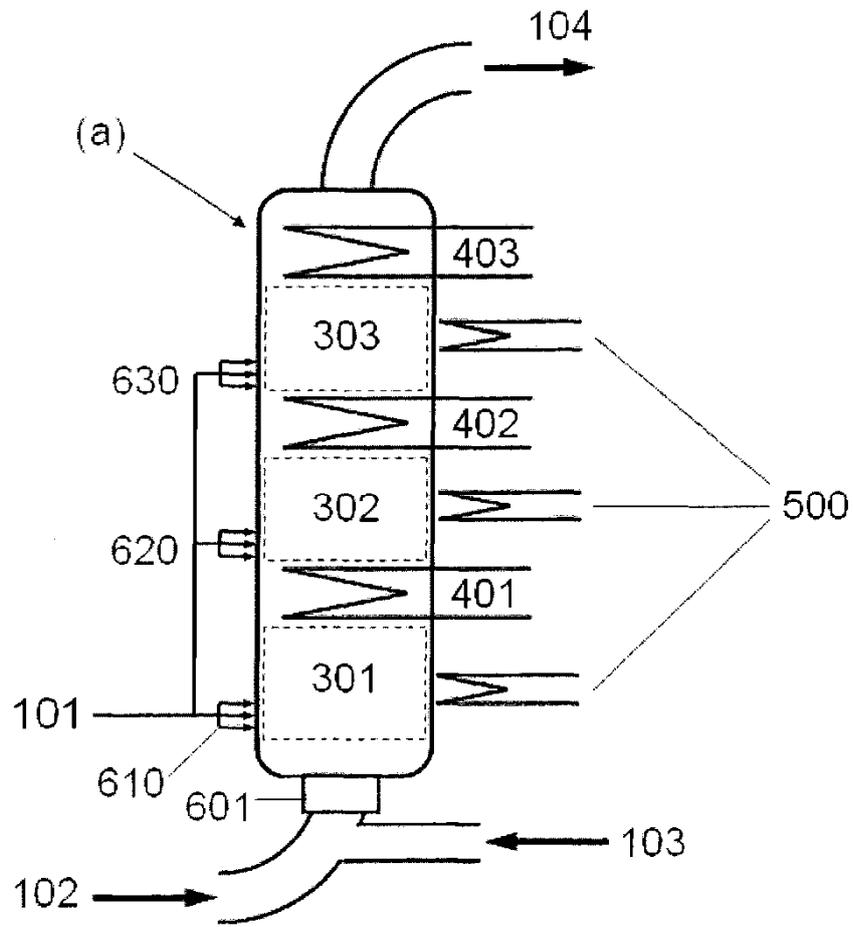


Fig. 2a

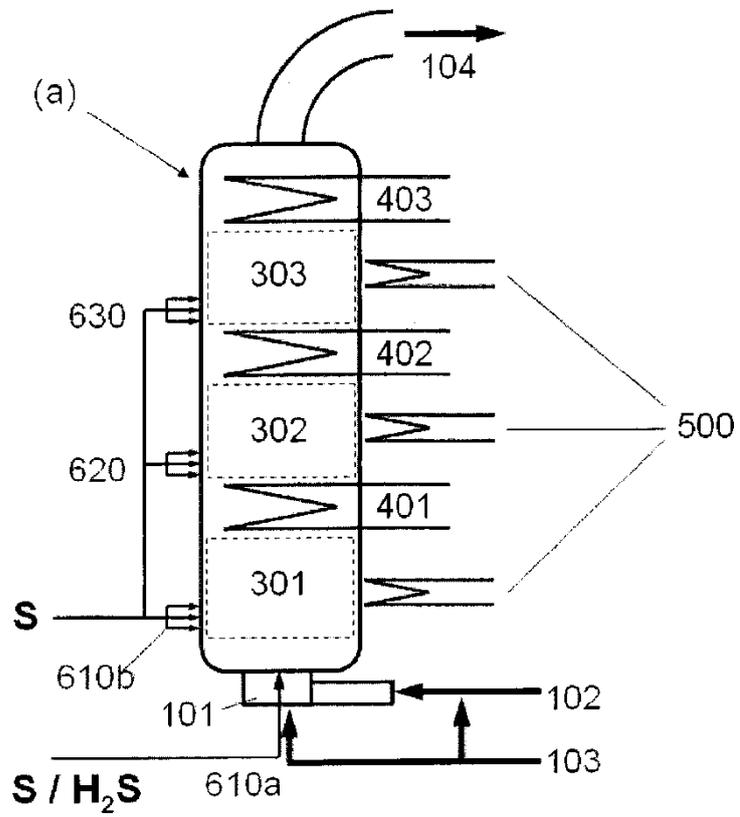


Fig. 2b

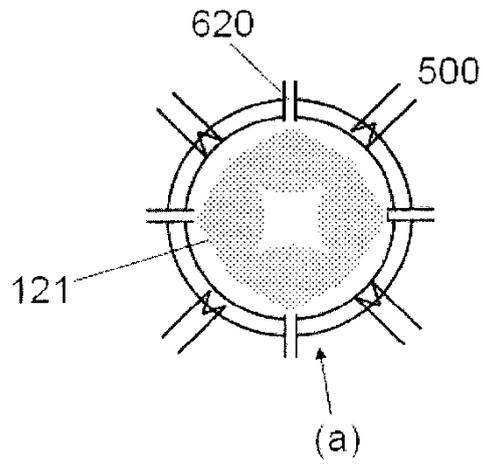


Fig. 3

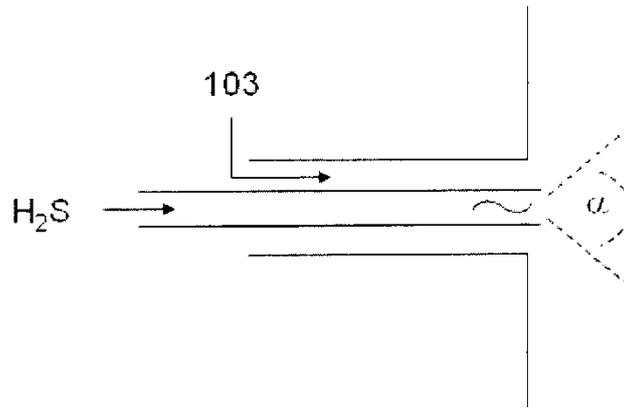


Fig. 4a

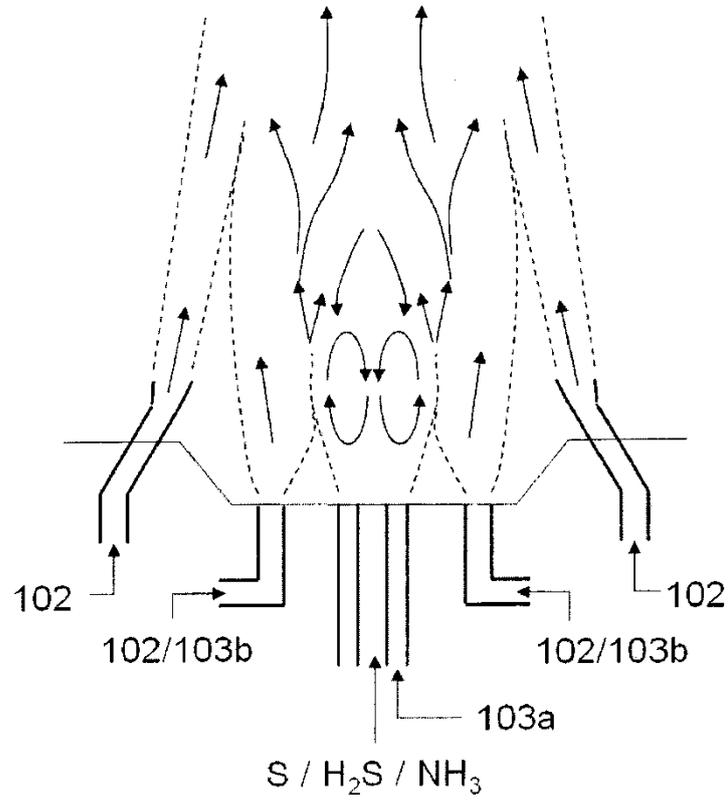


Fig. 4b

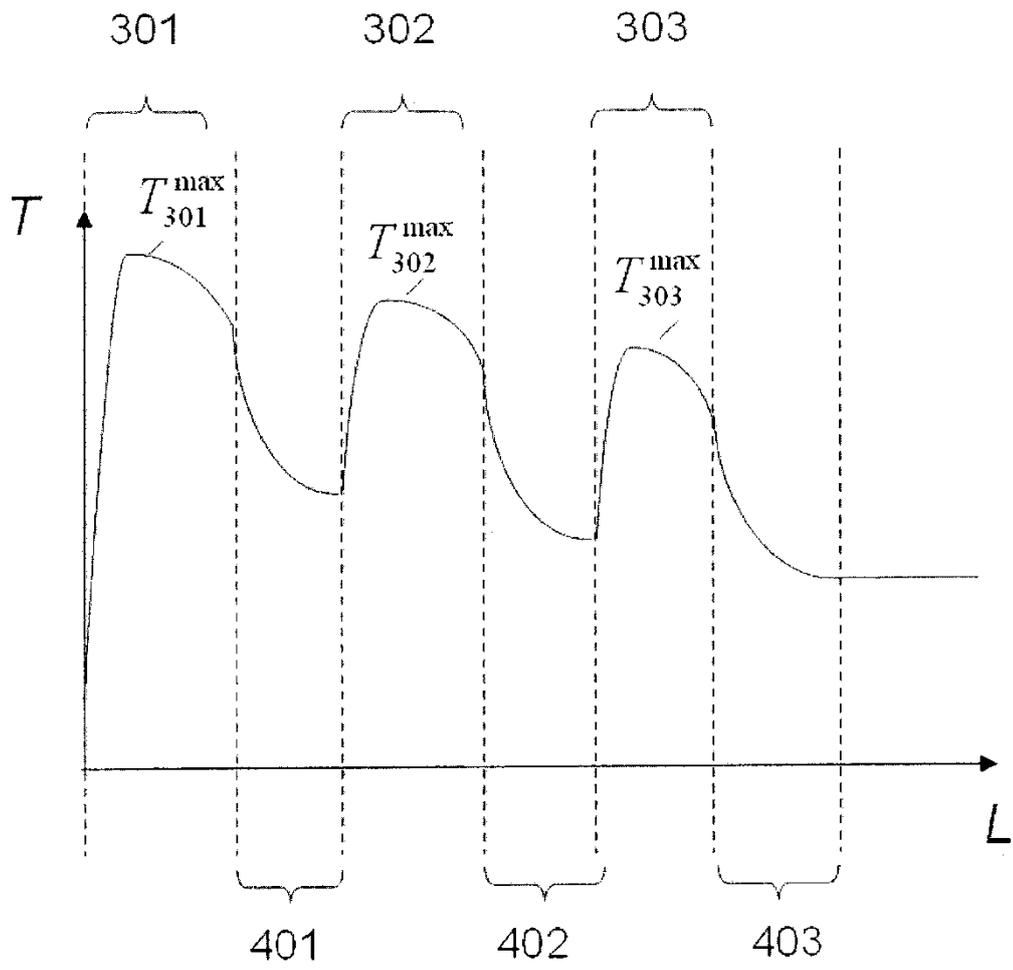


Fig. 5