

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 652 596**

51 Int. Cl.:

**C01B 17/54** (2006.01)

**C01B 17/76** (2006.01)

**C01B 17/74** (2006.01)

**C01B 17/50** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.10.2010 PCT/EP2010/066303**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.06.2011 WO11067042**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2010 E 10771111 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017 EP 2507164**

54 Título: **Procedimiento para la producción de ácido sulfúrico**

30 Prioridad:

**01.12.2009 EP 09014862**  
**09.09.2010 DE 102010040482**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.02.2018**

73 Titular/es:

**CHEMETICS, INC. (100.0%)**  
**200-2930 Virtual Way**  
**Vancouver, British Columbia, V5M 0A8, CA**

72 Inventor/es:

**ERKES, BERND;**  
**KÜR TEN, MARTIN;**  
**WEBER, TORSTEN y**  
**FÖRTSCH, DIETER**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 652 596 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 la producción de ácido sulfúrico

5 La presente invención se refiere al campo de la producción de ácido sulfúrico. Es objeto de la presente invención un procedimiento para la producción continua de ácido sulfúrico mediante una reacción de azufre con oxígeno de varias etapas.

El ácido sulfúrico es una de las materias primas más significativas, y desde hace algunos años era frecuentemente un indicador del desarrollo económico de un país (Sulfuric Acid and Sulfur Trioxide, H. Müller, en Ullmann's Encycl. of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, 2005).

10 El ácido sulfúrico se usa, por ejemplo, en la producción de fertilizantes, en la petroquímica, en la técnica de refinería, en la química, en la producción de colorantes, en el sector de tratamiento de minerales y en la metalurgia.

15 En libros de texto de química se describe la producción de ácido sulfúrico a escala industrial como procedimiento de tres etapas. En el primer paso se genera dióxido de azufre, que se oxida en el segundo paso para dar trióxido de azufre. El trióxido de azufre forma ácido sulfúrico en el caso de introducción en agua. Ya que la reacción entre trióxido de azufre y agua se desarrolla de manera relativamente lenta, habitualmente se conduce trióxido de azufre en ácido sulfúrico en el tercer paso del procedimiento según la invención.

La formación de dióxido de azufre a escala industrial se efectúa habitualmente mediante combustión de azufre elemental, o bien mediante calcinación de sulfuros, que se producen en la fundición de minerales de metales no ferrosos (sobre todo cobre, cinc y plomo).

20 Para garantizar una combustión completa de azufre para dar dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), la combustión se efectúa habitualmente en exceso de oxígeno estequiométrico. Esta combustión sobreestequiométrica se describe en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, 1994, Vol. A25, páginas 574 y siguientes. En ésta, la combustión se efectúa en un horno cilíndrico dispuesto horizontalmente, que está revestido interiormente con material refractario y presenta un sistema quemador dispuesto en posición central en su lado frontal. El azufre líquido se pulveriza y se mezcla con el aire de combustión. Las cámaras de combustión presentan realización adiabática, es decir, no se efectúa una descarga de calor de la cámara de combustión.

30 La combustión de azufre para dar dióxido de azufre se debía efectuar con una proporción elevada de oxígeno en el gas de combustión, preferentemente con oxígeno puro. La combustión en aire, como se describe, por ejemplo, en el documento EP0762990B1, tiene el inconveniente de que, debido a la elevada proporción de nitrógeno en el aire, son necesarias grandes dimensiones de instalación y elevados rendimientos de ventiladores. Además, existe el peligro de formación de los denominados óxidos de nitrógeno térmicos NO<sub>x</sub>.

35 En general se considera que la temperatura de llama adiabática aumenta con concentraciones crecientes de ácido sulfúrico y oxígeno en la fase gaseosa. A temperaturas de combustión por encima de 1100°C, la formación de los denominados óxidos de nitrógeno térmicos (NO<sub>x</sub>) aumenta considerablemente. Para evitar la formación de óxidos de nitrógeno térmicos, en el documento WO2007/09067A2 se propone una combustión de dos etapas. En este caso, el azufre se añade completamente en el lado frontal de la cámara de combustión. La adición de aire de combustión se divide en dos etapas. En la primera etapa se efectúa una combustión subestequiométrica de azufre. Las condiciones reductoras impiden la formación de NO<sub>x</sub>. En la segunda etapa que sigue inmediatamente a la primera etapa, la cantidad de azufre remanente se somete a postcombustión mediante adición de aire ulterior.

45 En el documento DE1948754A1 se propone igualmente una combustión de dos etapas, en la que la primera etapa se desarrolla en condiciones subestequiométricas, la segunda etapa en condiciones sobreestequiométricas respecto a oxígeno. La combustión se efectúa en condiciones adiabáticas en las etapas 1 y 2. Entre las etapas se efectúa una refrigeración de la mezcla gaseosa por medio de un intercambiador de calor.

La cámara de combustión está unida habitualmente a una cámara de calentamiento a través de un orificio. Sólo en la cámara de recuperación de calor perdido se enfría el gas de reacción, preferentemente bajo obtención de vapor (véase, por ejemplo, el documento WO2007/090671A2).

50 Los criterios de diseño de cámaras de combustión convencionales para la combustión de azufre se basan en la longitud de llama y el diámetro de llama. El dimensionado de la cámara de combustión se efectúa de modo que se efectúe una combustión completa de azufre para dar SO<sub>2</sub>, no abandonando la cámara de combustión, ni pudiendo entrar en la refrigeración de gas de combustión postconectada el azufre que no ha reaccionado

(WO2007/090671A2).

La combustión completa se asegura convencionalmente mediante tiempos de residencia correspondientemente largos con temperatura suficientemente elevada en la cámara de combustión adiabática. Este requerimiento determina el tamaño de la cámara de combustión y el perfil de temperaturas (que es casi constante en cámaras de combustión adiabáticas). Para justificar el requerimiento de una combustión completa, generalmente se aduce que son de temer daños en la zona de la caldera (véase, por ejemplo, el documento WO1995/32149A1).

En el documento EP1295849B1 se describe un procedimiento para la combustión a baja temperatura de azufre en aire, en el que se adopta un gran número de medidas especiales, tanto para eliminar cantidades de NO<sub>x</sub> contenidas ya en el educto, como también para evitar las cantidades de NO<sub>x</sub> térmico producidas mediante combustión en el aire. El aire de combustión completo se añade en el fondo de la cámara de combustión, y el azufre se alimenta en varias, preferentemente en dos etapas, perpendicularmente al sentido de circulación del aire de combustión. La temperatura de combustión se mantiene en un intervalo entre 500°C y 700°C. El azufre se pulveriza a través de varias toberas en abanico distribuidas de manera periférica en la extensión de la cámara de combustión, pulsantes, perpendicularmente a la circulación de aire de combustión pobre en turbulencia, que afluye con la misma velocidad.

Entre las zonas de combustión se efectúa una extracción de calor. Se describe exclusivamente una combustión con aire.

La reacción  $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$  es una reacción de equilibrio que se sitúa en el lado del trióxido de azufre deseado sólo a bajas temperaturas. No obstante, la velocidad de reacción es relativamente reducida a bajas temperaturas, de modo que una oxidación directa de dióxido de azufre no es rentable. Por lo tanto, la oxidación de dióxido de azufre para dar trióxido de azufre se efectúa a escala industrial, por ejemplo, mediante un procedimiento catalizado (procedimiento de contacto), o un procedimiento nitroso.

Las diversas modificaciones de los procedimientos de contacto, en los que una mezcla gaseosa que contiene dióxido de azufre se oxida, preferentemente con aire, en presencia de un catalizador para dar trióxido de azufre, y seguidamente se hace reaccionar para dar ácido sulfúrico, han adquirido un significado dominante en este caso.

En el denominado procedimiento de contacto doble, tras una primera reacción de dióxido de azufre y oxígeno en una primera etapa de contacto, se efectúa una absorción intermedia del trióxido de azufre obtenido, antes de que el gas residual remanente se conduzca de nuevo a través de una capa de contacto (véase, por ejemplo, la solicitud de patente DE1181181B1). De este modo se obtienen conversiones más elevadas de dióxido de azufre. El objetivo es reducir el contenido residual en dióxido de azufre en el gas de escape a una cantidad correspondiente a los requisitos legales respecto a protección frente a emisiones. El gasto que es necesario a tal efecto puede producirse en detrimento de la rentabilidad del procedimiento total.

La reacción directa de azufre para dar ácido sulfúrico en un gas de combustión con una proporción elevada de oxígeno en un proceso continuo, bajo condiciones rentables y bajo cumplimiento de determinaciones de emisión y seguridad, es difícil técnicamente.

Esto radica, entre otras cosas, en que las dos primeras etapas de procedimiento – producción de dióxido de azufre y oxidación de dióxido de azufre para dar trióxido de azufre – se deben ajustar entre sí convenientemente, para realizar un procedimiento total rentable. En este caso, esbócese brevemente los problemas que se presentan en el ajuste.

La oxidación  $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$  se efectúa por vía catalítica como se describe habitualmente, por ejemplo en un catalizador de pentóxido de vanadio comercial con o sin cesio en un rango de temperaturas de  $T = 380^\circ\text{C}$ – $650^\circ\text{C}$ . Es sabido que a  $T < 380^\circ\text{C}$  el catalizador no alcanza la temperatura de combustión necesaria. Por lo tanto, para asegurar que el catalizador se active en un proceso realizado por vía adiabática y se pueda manejar por vía autotérmica, la temperatura de entrada del gas se debía situar  $T > 380^\circ\text{C}$  y el contenido en SO<sub>2</sub> se debía situar en  $>$  aproximadamente 4 % en volumen.

Además es sabido que el catalizador se deteriora irreversiblemente a  $T > 630^\circ\text{C}$ . Ya que la oxidación de dióxido de azufre con oxígeno para dar trióxido de azufre se desarrolla por vía exotérmica, la concentración de dióxido de azufre y/u oxígeno en la mezcla de reacción se mantiene reducida en la mayor parte de los casos, para evitar un deterioro irreversible del catalizador (véase, por ejemplo, el documento DE10249782A1).

En el documento WO2008/052694A1 se describe un procedimiento catalítico y un dispositivo para la oxidación de dióxido de azufre, en los que se pueden emplear concentraciones de dióxido de azufre más elevadas, de hasta 66 % en volumen. Esto se consigue mediante el uso de una denominada instalación de contacto tubular.

Una instalación de contacto tubular es un intercambiador de calor vertical constituido por varios tubos de camisa doble, que presentan respectivamente un tubo interno y un tubo externo, cargándose un catalizador en el tubo interno y efectuándose la transferencia de calor alrededor de este tubo interno/tubo de reacción mediante un medio refrigerante, preferentemente conducido en corriente paralela, en el espacio intermedio entre el tubo interno y externo. Mediante la descarga de calor intensiva se puede impedir eficientemente un aumento de temperatura no deseado en la zona de deterioro de catalizador, también a altas concentraciones de dióxido de azufre. Si se incorporan mezclas gaseosas con una proporción de 30 a 66 % en volumen de dióxido de azufre en la instalación de contacto tubular, dependiendo de la composición del gas se añade aire y/u oxígeno técnico a la corriente de entrada en la entrada. En este caso, la relación volumétrica de O<sub>2</sub> respecto a SO<sub>2</sub> en el gas de contacto asciende preferentemente a 0,5 hasta 1,2, preferentemente a 0,7 hasta 0,9.

Por lo tanto, la combustión del compuesto de azufre para dar dióxido de azufre en la primera etapa del procedimiento se debía efectuar según el estado de la técnica de modo que la mezcla gaseosa obtenida presentara una concentración en el intervalo de más de 4 % en volumen y menos de 66 % en volumen, para poder alimentar la misma a una instalación de contacto para la oxidación con oxígeno preferentemente puro.

La combustión de un compuesto de azufre, como por ejemplo azufre elemental, es igualmente exotérmica. Para evitar que el calor liberado en la reacción deteriore la instalación o piezas de la instalación (por ejemplo mediante la formación de sulfuro de hierro), es necesario una limitación de temperatura. A tal efecto, en la solicitud de patente sin examinar DE10351808A1 se propone recircular una parte de SO<sub>2</sub> producido para la dilución de la mezcla de reacción. En el procedimiento resultante de esta propuesta se conduce como gas de circulación aproximadamente 80 % en peso de SO<sub>2</sub> que sale de la cámara de combustión. Debido a la elevada proporción de gas de circulación son necesarios rendimientos de ventiladores elevados y grandes dimensiones de instalaciones, o bien secciones transversales de tubería, lo que conduciría a un procedimiento poco rentable.

Si se antepusiera el procedimiento propuesto en el documento DE10351808A1 a una instalación de contacto, sólo una proporción reducida (aproximadamente 20 %) del SO<sub>2</sub> producido en el primer paso se podría excluir y alimentar a un procedimiento de contacto conocido según el estado de la técnica. Además, esta proporción reducida se debía diluir aún para no sobrepasar la proporción volumétrica de SO<sub>2</sub> máxima requerida.

En el documento US 3,803,297 se describe un procedimiento para la producción de trióxido de azufre y ácido sulfúrico, en el que se quema azufre con oxígeno técnico para dar SO<sub>2</sub> en una pluralidad de etapas de combustión sucesivas. A continuación se efectúa la reacción catalítica para dar SO<sub>3</sub> en una pluralidad de etapas de contacto sucesivas. En las diferentes etapas de combustión, la combustión se efectúa por vía adiabática. Entre las etapas de combustión se efectúa una refrigeración. En la primera etapa de combustión se mezcla 5 % a 40 % de la cantidad total de azufre a oxidar con la mitad de la cantidad molar hasta la cantidad molar completa de trióxido de azufre recirculado. La adición de trióxido de azufre ocasiona una refrigeración en la combustión. Las altas temperaturas de combustión en la combustión de azufre ocasionan una descomposición de trióxido de azufre para dar dióxido de azufre y oxígeno bajo absorción de calor. No obstante, la recirculación de trióxido de azufre ya obtenido es ineficaz bajo puntos de vista económicos. Además, la combustión llevada a cabo por vía adiabática es desfavorable, ya que la temperatura en las etapas de combustión se puede regular sólo a través de la composición de gas. Ya que el objetivo es quemar los eductos en concentraciones elevadas, es necesario un número correspondientemente elevado de refrigeraciones intermedias entre las etapas de combustión para limitar las temperaturas a un valor máximo requerido de 2000°.

El documento US 3803298 A se refiere a un procedimiento y a un dispositivo para la producción continua de trióxido de azufre de pureza elevada mediante combustión de azufre con oxígeno en varias etapas, quemándose 5 a 40 por ciento en moles del azufre a quemar en total en una primera etapa, bajo adición de aproximadamente la cantidad molar simple a doble de trióxido de azufre recirculado con temperaturas de aproximadamente 50°C a 100°C sin refrigeración externa, con, como máximo, la cantidad de oxígeno necesaria para la combustión estequiométrica completa.

En el documento DE 1032722 B se describe un procedimiento para la producción de gases que contienen dióxido de azufre mediante combustión simultánea de azufre y sulfuro de hidrógeno, inyectándose azufre líquido, sulfuro de hidrógeno y gases que contienen azufre, simultáneamente en un espacio de combustión común, y empleándose en cada caso un mechero para azufre y sulfuro de hidrógeno, o también varios.

De esto se deduce que no es un problema técnico trivial integrar la combustión de azufre en un gas de combustión, con una proporción elevada de oxígeno para dar dióxido de azufre, y la oxidación ulterior para dar trióxido de azufre en un procedimiento total único, continuo, y realizable bajo puntos de vista económicos, que respete además los límites de emisión requeridos legalmente.

En este caso, la integración de todas las etapas de procedimiento en un único proceso continuo tendría ventajas. Si se consiguiera ajustar entre sí las etapas de procedimiento de un modo razonable desde el punto de vista técnico y económico, se podría producir ácido sulfúrico con un control de circulación claramente menor

en comparación con el estado de la técnica, y con ello en una instalación relativamente compacta sin almacenaje intermedio de productos intermedios (SO<sub>2</sub>), de modo especialmente rentable y casi sin emisiones.

5 Por lo tanto, partiendo del estado de la técnica descrito se plantea la tarea de poner a disposición un procedimiento continuo y un dispositivo para la producción de ácido sulfúrico partiendo de azufre. En el procedimiento se debe emplear como agente oxidante un gas de combustión, que presenta preferentemente una proporción de oxígeno más elevada que el aire, por una parte para evitar absolutamente que se produzcan emisiones nocivas, que se presentarían, por ejemplo, en el caso de uso de aire como agente oxidante. Por otra parte, un gas de combustión con una proporción de oxígeno más elevada que el aire tendría la ventaja de que las dimensiones de la instalación se podrían reducir, y serían necesarios rendimientos de ventilador menores.

10 En el procedimiento buscado y en el dispositivo buscado, la combustión de azufre se debe efectuar de modo que el dióxido de azufre producido se pueda alimentar directamente, es decir, sin purificación, dilución y/o concentración, a la siguiente etapa del procedimiento, la reacción a trióxido de azufre. El procedimiento se debe poder realizar a escala industrial bajo condiciones rentables.

15 Según la invención, esta tarea se soluciona mediante un procedimiento según la reivindicación independiente 1. En las reivindicaciones dependientes se encuentran formas de realización preferentes.

Por consiguiente, un primer objeto de la presente invención es un procedimiento continuo para la producción de ácido sulfúrico, que comprende los pasos:

- 20 (a) Reacción de azufre con un gas de combustión que contiene oxígeno en una instalación de combustión, bajo formación de dióxido de azufre,
- (b) Oxidación catalítica de dióxido de azufre del paso (a) bajo formación de trióxido de azufre,
- (c) Absorción y/o condensación de trióxido de azufre del paso (b) en ácido sulfúrico,

25 Caracterizado por que, en el paso (a), el gas de combustión se conduce a través de la instalación de combustión, que presenta al menos dos zonas de combustión sucesivas en el sentido de circulación del gas de combustión, inyectándose azufre en el gas de combustión en cada zona de combustión, refrigerándose cada zona de combustión, y estando conectado tras cada zona de combustión un intercambiador de calor, con el que se refrigera el gas de reacción, de modo que la temperatura máxima en cada zona de combustión no sobrepase un valor de 2000°C.

30 Un dispositivo preferente para la puesta en práctica del procedimiento según la invención comprende al menos una instalación de combustión para la combustión de azufre, una instalación de contacto tubular para la oxidación catalítica de dióxido de azufre a trióxido de azufre, medios para la absorción y/o condensación de trióxido de azufre, medios para la purificación de gas de escape, y medios para la recirculación de cantidades no transformadas de oxígeno y dióxido de azufre de la oxidación catalítica de dióxido de azufre a trióxido de azufre

35 en la instalación de combustión. La instalación de combustión presenta al menos una entrada para un gas de combustión y al menos una salida para el gas de reacción obtenido. Entre la entrada y la salida se encuentran al menos dos zonas de combustión no adiabáticas sucesivas. Cada zona de combustión está caracterizada con uno o varios puntos de inyección, a través de los cuales se inyecta azufre en las zonas de combustión.

40 En lo sucesivo, se entenderá por ácido sulfúrico cualquier mezcla o cualquier compuesto de SO<sub>3</sub> y agua. Por consiguiente, el concepto ácido sulfúrico comprende, por ejemplo, los conceptos ácido sulfúrico concentrado, ácido sulfúrico altamente concentrado, óleum o ácido disulfúrico.

El procedimiento según la invención no está limitado al uso de azufre (elemental) como material de partida. Como material de partida se pueden emplear compuestos de azufre que reaccionan con oxígeno bajo formación de dióxido de azufre. Son ejemplos de tales compuestos de azufre, además de azufre elemental, por ejemplo

45 sulfuro de hidrógeno, disulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>) y oxisulfuro de carbono (COS). Como material de partida se emplea preferentemente un compuesto de azufre con una proporción elevada de azufre elemental. La combustión de azufre elemental tiene la ventaja de que, además del dióxido de azufre deseado, no se producen otros productos. Por lo tanto se emplea preferentemente una sustancia o una mezcla de sustancias con una proporción elevada, de al menos 90 % en peso, de modo especialmente preferente al menos 95 % en peso, de modo muy especialmente preferente de al menos 98 % en peso, de azufre elemental. Por motivos de simplicidad, la descripción de la invención se efectúa sobre la base de azufre como material de partida, siendo evidente para el especialista que el material de partida puede ser también otro compuesto susceptible de reacción con oxígeno para dar dióxido de azufre.

50

55 En función de las condiciones ambientales, como presión y temperatura, el azufre elemental se puede presentar en diversos estados de agregación (sólido, líquido, gaseoso) y/o modificaciones (por ejemplo azufre

ortorrómbico o monoclin). Si en este caso se habla de azufre o azufre elemental, no se diferencia entre tales modificaciones: más bien, todos los estados de agregación, modificaciones y mezclas de los mismos concebibles están comprendidos por los conceptos empleados en este caso.

5 Además, los conceptos empleados en este caso, como por ejemplo oxígeno, compuesto de azufre y azufre, no se deben entender de modo que estos materiales se presenten en estado puro. Como es sabido por el especialista, los materiales presentan una mayor o menor cantidad de impurezas según procedencia y procedimiento de producción.

10 Un procedimiento continuo en el sentido de esta invención es un procedimiento en el que la adición de los eductos en un reactor y la descarga de los productos del reactor tengan lugar simultáneamente, pero de manera separada físicamente, mientras que, en un procedimiento discontinuo, la secuencia de reacción adición de los eductos, reacción química y descarga de los productos, se desarrollan sucesivamente. El tipo de procedimiento continuo es ventajoso económicamente, ya que se evitan tiempos de parada del reactor debidos a procesos de carga y vaciado, y tiempos de reacción largos, por ejemplo a consecuencia de prescripciones técnicas de seguridad o debido a procesos de calefacción y refrigeración, como se producen en procedimientos discontinuos.

15 La reacción de azufre en el paso (a) se efectúa en un gas de combustión, que presenta un contenido lo más elevado posible en oxígeno y un contenido lo menor posible en componentes no útiles para la producción de ácido sulfúrico, como por ejemplo nitrógeno, dióxido de carbono, agua y/o gases nobles, para evitar emisiones nocivas, grandes dimensiones de instalación y rendimientos de ventilador elevados.

20 Como gas de combustión, según la invención se emplea un gas que presenta al menos un contenido en oxígeno como el aire, pero presenta preferentemente una proporción de oxígeno mayor que el aire. De modo preferente, la proporción de oxígeno asciende al menos a 30 %, preferentemente al menos 50 %, de modo especialmente preferente al menos 70 %, de modo muy especialmente preferente al menos 90 %, en el caso más preferente al menos 95 %. Otros componentes habituales son CO<sub>2</sub>, gases nobles, nitrógeno y/o agua.

25 El producto que se forma en la combustión del compuesto de azufre en el gas de combustión, y que contiene esencialmente SO<sub>2</sub> y cantidades de oxígeno no transformadas, se denomina gas de reacción en este caso.

30 La combustión de azufre se efectúa en una instalación de combustión. Ésta presenta al menos una entrada para el gas de combustión y al menos una salida para el gas de reacción obtenido. Entre la entrada y la salida se encuentran al menos dos zonas de combustión sucesivas. El gas de combustión se transporta a la instalación de combustión a través de la entrada, y atraviesa sucesivamente las zonas de combustión. En las zonas de combustión se inyecta azufre (u otro compuesto de azufre combustible) en el gas de combustión y se quema.

35 Mediante la concentración de agente oxidante relativamente elevada, la combustión de azufre se efectúa bajo un desarrollo de calor elevado. Existe el peligro de que las temperaturas en la instalación de combustión aumenten a valores en los que la instalación o piezas de la instalación (paredes internas, toberas para la adición de los componentes de reacción, etc.) se deterioran.

No obstante, no es necesario recircular a la instalación de combustión grandes cantidades de dióxido de azufre para la refrigeración y/o dilución, como se describe, por ejemplo, en el documento DE10351808A1. Del mismo modo, tampoco es necesario recircular trióxido de azufre a la instalación de combustión para obtener una refrigeración, como se describe, por ejemplo, en el documento US 3,803,297.

40 La instalación de combustión dispone más bien de medios para la refrigeración, que descargan eficientemente el calor producido en la combustión. En contrapartida a la mayor parte de instalaciones de combustión descritas en el estado de la técnica, la instalación de combustión aquí descrita presenta realización no adiabática. De este modo, esta instalación de combustión no está sujeta a la limitación de que el calor producido en la combustión se pueda regular exclusivamente a través de la composición de gas. En cambio es posible eliminar el calor donde se produce. La refrigeración se efectúa preferentemente de dos maneras diferentes: una refrigeración de pared y una denominada refrigeración intermedia. En el caso de la refrigeración de pared, se refrigera la pared de la instalación de combustión. En este caso, la descarga de calor a partir de una zona de combustión se efectúa principalmente mediante radiación. Adicionalmente, la combustión se divide en diversas zonas dentro de la instalación de combustión. Tras cada zona de combustión están conectados uno o varios intercambiadores de calor para la descarga del calor de reacción. En este caso, la descarga de calor se efectúa principalmente a través de convección.

En este caso, el concepto zona de combustión no se debe entender de modo que la combustión de azufre se efectúe exclusivamente en tal zona. Una zona de combustión se define más bien efectuándose en este caso la adición de azufre al gas de combustión y la inflamación de azufre. Para controlar el calor de combustión y limitar

la temperatura en la instalación de combustión a un valor máximo de 2000°C, según la invención, la adición de azufre se efectúa en diversos puntos dentro de la instalación de combustión, entre los que se refrigera el gas de reacción; adicionalmente se refrigera la pared de la instalación de combustión. La combustión puede tener lugar perfectamente en todo el volumen de la instalación de combustión, es decir, también entre dos zonas de combustión.

La instalación de combustión es preferentemente una caldera de tubo de agua con pared refrigerada (construcción tubo-puente-tubo). Las calderas de tubo de agua son conocidas por el especialista en la técnica de procedimientos químicos del estado de la técnica (véase, por ejemplo, Dubbel interaktiv, Taschenbuch für den Maschinenbau, L.6.1.1.). la refrigeración intensiva de las paredes asegura que la temperatura de la pared se mantenga por debajo de la temperatura caracterizada por la formación de sulfuro de hierro, de aproximadamente 480°C, incluso si en las zonas de combustión dominan temperaturas de hasta 2000°C. La temperatura de pared se sitúa preferentemente en el intervalo de 200°C a 400°C, preferentemente en el intervalo de 240 a 350°C.

Preferentemente, la cantidad total o al menos una gran parte del gas de combustión, que se requiere para la reacción de azufre en el paso (a) y para la reacción de dióxido de azufre en el paso (b) del procedimiento según la invención, se transporta a la instalación de combustión a través de una o varias entradas en un extremo de la misma. En todas las zonas de combustión, la combustión de azufre transcurre en exceso de oxígeno (sobreestoequiométrico respecto a oxígeno). Una parte menor del gas de combustión se puede emplear para la inyección del compuesto de azufre en las zonas de combustión y/o para la refrigeración de las toberas. No obstante, para la inyección del compuesto de azufre y/o para la refrigeración de las toberas se emplea preferentemente un gas que dispone de una proporción de oxígeno más reducida que el gas de combustión. Como el denominado gas de inyección y/o de refrigeración de toberas se emplea preferentemente gas de reacción que contiene SO<sub>2</sub>, recirculado al menos en parcialmente (véase detalles más abajo).

Es concebible añadir al gas de combustión cantidades no transformadas de dióxido de azufre y/u oxígeno, es decir, conducir en circuito una parte del gas de reacción. Se producen ventajas en especial mediante un mejor aprovechamiento de los eductos.

En cualquier recirculación, es concebible tanto la recirculación de una parte del gas de reacción directamente tras la combustión de azufre (a continuación del paso (a)), como también la recirculación de cantidades no transformadas de SO<sub>2</sub> y/u O<sub>2</sub> tras la absorción y/u condensación de SO<sub>3</sub> (a continuación del paso (c)). El gas recirculado se denomina generalmente gas de circulación en este caso.

En el sentido de circulación, la cámara de combustión como se expone anteriormente está dividida en al menos dos zonas de combustión. El número de zonas de combustión se sitúa preferentemente en el intervalo de 3 a 8, de modo especialmente preferente en el intervalo de 3 a 5. En las zonas de combustión se encuentran los puntos de inyección para la alimentación del compuesto de azufre. El número de puntos de inyección por zona de combustión se sitúa preferentemente en el intervalo de 1 a 8, de modo especialmente preferente en el intervalo de 2 a 6, de modo muy especialmente preferente en el intervalo de 3 a 5.

La combustión está concebida de modo que el azufre se inflame al entrar en las zonas de combustión. La temperatura de inflamación de azufre se sitúa, según concentración de oxígeno en la fase gaseosa y tamaño de gota/partícula del compuesto de azufre de distribución lo más fina posible, por encima de aproximadamente 260°C.

La estabilidad de la inflamación se puede asegurar mediante diferentes medidas. Por ejemplo es concebible calentar previamente el gas de combustión a una temperatura por encima de la temperatura de inflamación de azufre. Es concebible mezclar el gas de combustión con gas de circulación caliente para alcanzar una temperatura por encima de la temperatura de inflamación. Es igualmente concebible que el gas de combustión presente una temperatura por debajo de la temperatura de inflamación de azufre, y estabilizar la llama mediante una zona de recirculación. En la zona de recirculación se efectúa una recirculación forzada mediante reotécnica. Esta recirculación forzada se puede realizar mediante zonas de recirculación internas en el caso de una llama no torcida, o mediante zonas de recirculación internas en el caso de una llama torcida.

El azufre se inyecta en forma líquida en la cámara de combustión, habitualmente por medio de toberas comerciales. También son empleables tanto toberas de mezclado internas, como también toberas de mezclado externas. Como medio de atomización se emplea preferentemente un gas, que dispone de un contenido en oxígeno moderado. Éste puede ser, por ejemplo, aire o gas de circulación, o una mezcla de gas de combustión y gas de circulación. De este modo se reduce la temperatura de llama local en la proximidad de la tobera, o se evita un deterioro de la punta de la tobera.

En una forma de realización preferente, la tobera se refrigera desde fuera con un gas, que presenta un

5 contenido en oxígeno menor que el gas de combustión, preferentemente con gas de circulación. Esto posibilita la combustión en un gas de combustión con una concentración de oxígeno elevada, sin destrucción de las toberas debido a temperaturas demasiado elevadas. La temperatura de llama local en la proximidad de la tobera se reduce hasta que no tenga lugar un deterioro de la punta de la tobera, es decir, la liberación de calor intensiva se separa de la inyección.

10 Sorprendentemente se descubrió que no es necesaria una combustión completa del compuesto de azufre, como se requiere en el estado de la técnica. Se ha mostrado que los restos de azufre que permanecen en la instalación de combustión no ejercen ninguna influencia negativa. De este modo, el dimensionado de la instalación de combustión, en especial de las diferentes zonas de combustión, se efectúa únicamente de modo que se obtenga una estabilidad de llama, y no para asegurar una combustión completa. Esto conduce a una reducción del tiempo de residencia en las zonas calientes, y con ello a una formación reducida de NO<sub>x</sub> térmico. Además, la instalación de combustión se puede configurar de manera más compacta.

15 Tras las diferentes zonas de combustión están conectados medios para la refrigeración del gas de reacción. Según la invención, la combustión se desarrolla en al menos dos etapas sucesivas, entre las cuales se elimina una parte del calor de reacción de la cámara de combustión (refrigeración intermedia intensiva). Para la refrigeración se emplean, por ejemplo, intercambiadores de calor. Los intercambiadores de calor conectados tras las diferentes zonas de combustión emplean preferentemente agua líquida y/o una mezcla agua-vapor bifásica para la refrigeración. El calor de reacción se puede emplear, por ejemplo, para la generación de vapor de alta presión, por ejemplo a 30 bar. Como se ha descrito anteriormente, se efectúa además una refrigeración de las zonas de combustión a través de la pared de la instalación de combustión.

20 A través de la cantidad de azufre inyectado en la corriente de gas principal por unidad de tiempo y el acondicionamiento del medio de refrigeración (refrigeración de pared y refrigeración intermedia), se puede controlar el desarrollo de calor en cada una de las zonas de combustión. En este caso, la dosificación de azufre en cada zona de combustión y la descarga de calor en y entre las zonas de combustión, se ajustan de modo que la temperatura máxima en cada una de las zonas de combustión no sobrepase 2000°C.

25 Además, el procedimiento según la invención está caracterizado preferentemente por que las temperaturas máximas en el sentido de circulación se reducen de zona de combustión a zona de combustión, es decir, se ajusta un gradiente en sentido de circulación respecto a la temperatura máxima (véase, por ejemplo, la Fig. 7). De este modo, por ejemplo en una primera zona de combustión, que la corriente de gas principal atraviesa como primera zona, se ajusta preferentemente la corriente másica máxima de azufre, que conduce a una temperatura máxima en la instalación de combustión. Esta temperatura máxima asciende a 2000°C o menos. La temperatura máxima en la primera zona de combustión se sitúa preferentemente en el intervalo de 1200°C a 2000°C, de modo especialmente preferente en el intervalo de 1600°C a 1900°C. En las zonas de combustión subsiguientes en el sentido de circulación de la corriente de gas principal se reduce sucesivamente la temperatura máxima.

35 A continuación de la última zona de combustión es concebible añadir al gas de reacción un compuesto de azufre para reducir NO<sub>x</sub> presente. Como compuesto de azufre entra en consideración, por ejemplo, azufre o H<sub>2</sub>S; preferentemente se emplea azufre. La temperatura del gas de reacción se sitúa preferentemente en el intervalo de 500 a 850°C al abandonar la última zona de combustión.

40 El gas de reacción que sale de la última zona de combustión, que contiene esencialmente dióxido de azufre y oxígeno, se enfría a una temperatura de 380°C a 450°C, antes de alimentarse al paso (b) del procedimiento según la invención.

45 En una forma de realización especialmente preferente, tras la última zona de combustión está conectado un intercambiador de calor, que emplea vapor de agua para la refrigeración. La temperatura en la última zona de combustión se ajusta mediante la corriente másica de azufre dosificado, preferentemente de modo que en el intercambiador de calor postconectado se pueda generar vapor sobrecalentado para el accionamiento de una turbina.

50 Sorprendentemente se determinó que la temperatura de la corriente gasosa, que se alimenta al paso (b) del procedimiento según la invención, se puede variar en un intervalo relativamente amplio, sin que esto ejerza una influencia negativa sobre la conversión del procedimiento según la invención. Por lo tanto, la combustión de azufre en la última zona de combustión se puede llevar a cabo de modo que resulte un balance de energía/calor optimizado del procedimiento.

La temperatura del vapor sobrecalentado se mantiene preferentemente en el intervalo de 400°C a 450°C, para evitar la formación de sulfuro de hierro.

5 Como se ha mencionado ya anteriormente, la cantidad de oxígeno introducida a través de la corriente de gas principal y las corrientes de dosificación se ajusta preferentemente de modo que no haya que añadir más oxígeno para la subsiguiente oxidación catalítica de dióxido de azufre a trióxido de azufre en el paso (b). Por consiguiente, la cantidad total de oxígeno requerida para la producción de ácido sulfúrico se emplea ya completamente en el paso (a) del procedimiento según la invención.

La mezcla gaseosa que abandona la instalación de combustión contiene preferentemente dióxido de azufre y oxígeno en proporción volumétrica de 0,5 a 1,5, preferentemente de 0,8 a 0,9.

10 En el paso (b) del procedimiento según la invención, el dióxido de azufre obtenido en el paso (a) se hace reaccionar ulteriormente para dar trióxido de azufre. La mezcla gaseosa del paso (a), que se alimenta al paso (b), contiene ya todos los eductos ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) en una relación razonable para el paso (b). No es necesaria una alimentación separada de oxígeno o dióxido de azufre. Tampoco es necesaria una dilución con un gas soporte. La reacción para dar trióxido de azufre se efectúa por medio de un procedimiento de contacto. Preferentemente se emplea una instalación de contacto tubular, como se describe de manera ejemplar en el documento WO2008/052649A1. A tal instalación de contacto tubular se pueden alimentar gases de contacto con un contenido en dióxido de azufre de hasta 66 % en volumen, ya que la instalación de contacto tubular está caracterizada por una descarga de calor intensiva.

20 Alrededor de los tubos de reacción de la instalación de contacto tubular se efectúa una descarga de calor continua por medio de un medio refrigerante, que se conduce a través de los tubos externos. La descarga de calor se efectúa preferentemente a través de un circuito intermedio. A través del circuito intermedio, el calor de los tubos de reacción se descarga y se transiere a un medio adicional para el aprovechamiento energético en un intercambiador de calor indirecto postconectado. Por consiguiente, por ejemplo una utilización energética para la generación de vapor no se efectúa inmediatamente a través del calor liberado en los tubos de reacción, sino sólo a través del calor transferido por el circuito intermedio.

25 El control del medio refrigerante se puede realizar en corriente cruzada, contracorriente o corriente paralela. Debido al desarrollo de reacción exotérmico, el acondicionamiento preferente es el control en corriente paralela. Éste ofrece claras ventajas respecto a la prevención segura de excesos de temperatura en el catalizador, y respecto a la corriente másica del medio refrigerante a conducir en circuito.

Como medio refrigerante para la descarga de calor indirecta a través del circuito intermedio se pueden considerar en principio: aceites caloportadores, fusiones salinas, disoluciones salinas, vapor, gases y/o aire.

30 El calor a descargar a partir del funcionamiento de circuito refrigerante en el nivel de temperaturas de aproximadamente 220°C a 550°C, preferentemente de 300°C a 450°C, se puede desacoplar a través de un intercambiador de calor, preferentemente como vapor, para el uso operacional ulterior.

35 El catalizador en los tubos de reacción está constituido habitualmente por un material o un derivado metálico catalíticamente activo, que se aplica, en caso dado provisto de promotores, sobre un material soporte de catalizador inerte, estable a la temperatura. Por ejemplo, el catalizador  $\text{V}_2\text{O}_5$  está soportado sobre  $\text{SiO}_2$  con sales de potasio y sodio. Alternativamente, también se puede emplear un catalizador de pentóxido de vanadio dopado con cesio comercial.

40 El rango de temperaturas que se ajusta en el paso (b) del procedimiento según la invención, y en especial el máximo de temperaturas, se determina dentro de límites establecidos respecto a la concentración de dióxido de azufre, esencialmente en la fase de diseño. Parámetros esenciales para el diseño son temperaturas de entrada de gas, velocidad de gas, dilución de catalizador, geometría de tubo y rendimiento de refrigeración.

45 Las condiciones se seleccionan habitualmente de modo que el catalizador no sobrepase en ningún punto el valor límite de 640°C en el caso de uso de un catalizador de pentóxido de vanadio, con o sin cesio. Las condiciones se seleccionan preferentemente de modo que en la longitud del tubo se ajuste un perfil de temperaturas en el que la temperatura de entrada se sitúa en el intervalo de 380°C a 450°C, preferentemente 400°C a 450°C, y la temperatura de salida se sitúa en el intervalo de 430° a 500°C, no siendo superior a 580°C el máximo de temperatura.

50 Para la mejora del perfil de temperaturas a través de la altura de carga de catalizador, el catalizador se puede mezclar con un material inerte resistente a la temperatura, en especial el material soporte de catalizador puro, como por ejemplo con vidrio,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , u otros óxidos habituales, cerámica, gel de sílice o zeolitas, preferentemente vidrio o cerámica.

Habitualmente, el catalizador empleado se ajusta de manera previa en su reactividad mediante mezclado con el material inerte en relación cuantitativa 1 : 100 a 100 : 1. Preferentemente se mezclan material inerte y

catalizador en relaciones cuantitativas 90 : 10 a 40 : 60, de modo especialmente preferente 80 : 20 a 40 : 60.

Es concebible manejar varias instalaciones de contacto tubular conectadas en serie o en paralelo.

5 El paso (b) se efectúa se efectúa preferentemente en una única etapa de contacto, ya que, de este modo, se puede realizar una instalación especialmente compacta. No es necesario realizar una conversión máxima en la etapa de contacto (véase más abajo).

10 La mezcla gaseosa resultante del procedimiento de contacto presenta una relación másica de  $\text{SO}_2$  :  $\text{SO}_3$  en el intervalo de 1 : 50 a 1 : 2, preferentemente en el intervalo de 1 : 7 a 1 : 3, y de modo muy especialmente preferente de 1 : 6 a 1 : 4. Es decir, el gas resultante del procedimiento de contacto presenta una notable cantidad residual de dióxido de azufre no transformado. La mezcla gaseosa presenta además cantidades residuales de oxígeno, y en caso dado otros componentes. Esta mezcla gaseosa se alimenta al paso (c) del procedimiento según la invención.

En el paso (c) del procedimiento según la invención, la corriente gaseosa resultante del paso (b) se alimenta a un absorbedor, para separar trióxido de azufre de gas residual, que comprende cantidades no transformadas de dióxido de azufre y oxígeno.

15 El gas residual, en caso dado tras una purificación y/o separación de una corriente parcial, se puede alimentar en principio al paso (b), es decir, recircular a la instalación de contacto. Las cantidades de  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$  no transformadas en el paso (b) se alimentan preferentemente a la corriente gaseosa principal en el paso (a). En lo que sigue se abordan más detalladamente las ventajas de esta forma preferente de realización del procedimiento según la invención.

20 En una forma de realización preferente, la reacción catalítica de dióxido de azufre con oxígeno para dar trióxido de azufre se efectúa en una única etapa de contacto, que se forma preferentemente mediante una instalación de contacto tubular. La corriente gaseosa que sale de la instalación de contacto tubular presenta, además de trióxido de azufre, cantidades de  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$  no transformadas. De la corriente gaseosa que sale de la instalación de contacto tubular se extrae trióxido de azufre mediante absorción y/o condensación en el paso (c). A  
25 continuación, la corriente gaseosa se recircula al menos parcialmente a la corriente gaseosa principal del paso (a). Esto sirve por una parte para la refrigeración de las puntas de tobera. Por otra parte, se recirculan componentes valiosos, como oxígeno. Además, mediante la recirculación de  $\text{SO}_2$  se pueden mantener de modo eficiente los valores de límite de emisión requeridos legalmente.

30 Por consiguiente, el uso de una única etapa de contacto, en la que la conversión de  $\text{SO}_2$  se ha reducido, por ejemplo, frente a un procedimiento de contacto doble, conlleva ventajas en el procedimiento total, sorprendentemente a través de la recirculación de  $\text{SO}_2$  no transformado. Mediante esta combinación preferente de una única etapa de contacto con recirculación de  $\text{SO}_2$  no transformado en la instalación de combustión, las citadas etapas de procedimiento

- 35
- Combustión de azufre,
  - Oxidación catalítica de dióxido de azufre,

Se pueden ajustar respectivamente de modo que resulte un procedimiento total eficiente, pobre en emisión, para la producción de ácido sulfúrico.

40 Este modo de proceder no es evidente, en especial debido a que el objetivo en el desarrollo del procedimiento es siempre garantizar una conversión elevada. Por lo tanto, se tendería a maximizar las conversiones de las diversas etapas, es decir, se tendería a realizar la reacción catalítica de dióxido de azufre, por ejemplo, por medio de un procedimiento de contacto doble, en lugar de emplear sólo una única etapa de contacto. No obstante, en el presente caso resulta un procedimiento total optimizado cuando la conversión de las diferentes etapas del procedimiento (en este caso la oxidación catalítica de dióxido de azufre) no se maximiza, sino que se  
45 selecciona conscientemente menor de lo que sería posible desde el punto de vista técnico.

Por consiguiente, la clave al procedimiento optimizado según la invención para la producción de ácido sulfúrico consiste en la combinación de las siguientes características:

- 50
1. La combustión de azufre se lleva a cabo con un gas de combustión, que presenta un contenido en oxígeno lo más elevado posible. Esto ocasiona un menor gasto en la compresión del gas y posibilita dimensiones de instalación más reducidas y tuberías menores.
  2. La reacción entre oxígeno y azufre se distribuye en varias zonas de combustión diferentes. Entre estas

zonas de combustión están incorporados intercambiadores de calor para la descarga de una parte del calor de reacción producido. Además, las zonas de combustión se refrigeran a través de la pared de la instalación de combustión. De este modo es posible quemar oxígeno y azufre sin que se tengan que emplear necesariamente grandes cantidades de gases de dilución para la refrigeración, para poder controlar el aumento de temperatura mediante el desarrollo de calor. De este modo se puede realizar un gas con una concentración elevada de  $\text{SO}_2$  a la salida de la instalación de combustión, que se puede alimentar directamente a un procedimiento de contacto para la oxidación catalítica ulterior.

3. La oxidación catalítica de dióxido de azufre se efectúa en una instalación de contacto tubular, que dispone de una descarga de calor especialmente intensiva y efectiva, que permite manejar concentraciones volumétricas de  $\text{SO}_2$  especialmente elevadas en la etapa de contacto. De este modo, tampoco es necesario diluir el gas de reacción procedente de la combustión.

4. En lugar de un procedimiento de contacto doble, la oxidación catalítica se efectúa en una instalación de contacto tubular en una única etapa de contacto, que proporciona una menor conversión que un procedimiento de contacto doble, pero es regulable de modo sensiblemente más compacto y mejorado, y requiere menos costes de inversión, y que deja una cantidad de  $\text{SO}_2$  en la corriente gaseosa de producto, que es óptima para la dilución y la refrigeración del gas de combustión y/o para la refrigeración de toberas.

5. La recirculación de la cantidad no transformada de  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$  a partir del procedimiento de contacto en la instalación de combustión cierra el ciclo del procedimiento de producción optimizado para ácido sulfúrico.

Preferentemente se efectúa una recuperación de calor en diversas posiciones del proceso para la generación de vapor, agua caliente y/o energía eléctrica.

La invención se explica más detalladamente en lo que sigue por medio de ejemplo, pero sin limitarla a los mismos.

La Figura 1 muestra esquemáticamente una forma de realización preferente del dispositivo aquí descrito como diagrama de bloques. La instalación de combustión (a) sirve para la reacción de azufre elemental 10 con oxígeno 20 bajo formación de dióxido de azufre. La instalación de combustión está dividida en zonas de combustión, que están separadas entre sí a través de medios para la descarga de calor. En el presente ejemplo, éstas son tres zonas de combustión. La instalación de combustión se refrigera además a través de la pared.

De la última zona de combustión de la instalación de combustión (a) llega el gas de reacción, que comprende oxígeno y dióxido de azufre, a una instalación de contacto tubular (b) para la oxidación catalítica subsiguiente de dióxido de azufre para dar trióxido de azufre. La instalación de contacto tubular presenta preferentemente tubos de reacción con diámetros nominales de 25 mm a 150 mm, preferentemente de 50 mm a 80 mm, con longitudes de tubo de 1 m a 12 m, preferentemente de 2 m a 6 m. El número de tubos de reacción se determina mediante la capacidad a obtener, y se sitúa habitualmente en el intervalo de 2 a 50.000 piezas.

Para la generación de ácido sulfúrico, el gas de reacción obtenido a partir de la etapa de oxidación (b), que contiene principalmente  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$ , se alimenta a la parte de la instalación (c). La absorción de  $\text{SO}_3$  se efectúa en la parte de la instalación (c), preferentemente en ácido sulfúrico altamente concentrado. Como producto líquido de la etapa de absorción, en el paso (e) se obtiene ácido sulfúrico de porcentaje elevado, a partir del cual se obtiene el ácido producto 50 tras correspondiente dilución, refrigeración y rectificación.

Las cantidades no transformadas de dióxido de azufre y oxígeno se devuelven a la cámara de combustión a través de la recirculación de gas (d). En este caso se excluye una parte del gas para impedir la concentración de productos secundarios no deseados a partir de los ductos. La corriente de gas parcial excluida se alimenta a una purificación de gas de escape (f), y abandona finalmente la instalación como gas de escape 70.

Las cantidades de calor liberadas en la combustión (a), la oxidación catalítica (b) y la absorción de trióxido de azufre (c) se alimentan a una recuperación de calor (g) a través de circuitos intermedios. Una parte del calor se puede alimentar a una transformación de energía (h) para la obtención de energía eléctrica 80. Otra parte se utiliza como vapor y/o agua caliente 90.

La Figura 2 muestra una variante del dispositivo de la figura 1, en el que una parte de la mezcla gaseosa procedente de la cámara de combustión (a) se devuelve directamente de nuevo a la cámara de combustión. Esto puede ser razonable para la mejora del control de temperatura para determinadas condiciones de funcionamiento.

La Figura 3 muestra otra variante del dispositivo de la figura 1, en el que, tras la oxidación catalítica, se efectúa una condensación (k), con la ventaja de que se obtiene trióxido de azufre líquido en una instalación, y no es necesaria una elaboración ulterior de varias etapas.

5 La Figura 4 muestra esquemáticamente una forma preferente de realización de la instalación de combustión. A través de una entrada inferior, el gas de combustión que contiene  $O_2$  se transporta a la instalación de combustión. A esta corriente gaseosa principal se pueden añadir componentes no transformados del procedimiento según la invención (gas de circulación 103). La alimentación de azufre (S) se efectúa a lo largo del sentido de circulación en tres zonas sucesivas (301, 302, 303, representadas por líneas discontinuas). Las zonas de combustión presentan ejecución no adiabática, lo que se realiza mediante una refrigeración de pared 10 (500) en el presente caso. Entre las zonas de combustión están dispuestos intercambiadores de calor para la refrigeración (401, 402). A continuación de la última zona de combustión (303) se efectúa una refrigeración ulterior (403), antes de que el gas de reacción abandone la instalación de combustión.

15 La Figura 5 muestra una sección transversal a través de la cámara de combustión mostrada en la Figura 4 a la altura de los puntos de inyección (110) para el compuesto de azufre (S). Están presentes cuatro toberas, que conducen a una inyección en forma de abanico (120) del compuesto de azufre. La refrigeración de pared (500) está representada esquemáticamente del mismo modo.

20 La Figura 6 muestra esquemáticamente una forma preferente de realización de una tobera mezcladora interna para la atomización de azufre líquido en la cámara de combustión. Para la atomización, en el presente ejemplo se emplea gas de circulación (103a) (por ejemplo con una sobrepresión de 1 a 3 bar). La tobera se refrigera además desde fuera con gas de circulación (103b) (por ejemplo con una sobrepresión de < 100 mbar).

25 La Figura 7 muestra el perfil de temperaturas en la instalación de combustión en el sentido de la circulación a lo largo de una línea L, que pasa a través de la instalación de combustión paralelamente a un corte longitudinal. La temperatura T en la primera zona de combustión 301 aumenta primeramente hasta un valor máximo  $T_{301}^{max}$ . Este valor máximo se mantiene a un valor de  $\leq 2000^\circ C$  mediante refrigeración. Tras la zona de combustión 301 está conectada una refrigeración intermedia 401, que conduce a un descenso de temperatura. En la segunda zona de combustión, la temperatura aumenta entonces a un valor máximo  $T_{302}^{max}$ , que es menor que  $T_{301}^{max}$ . También tras la zona de combustión 302 está conectada una refrigeración intensiva (402); la temperatura desciende. En la tercera zona de combustión 303, el gas de reacción alcanza finalmente una temperatura máxima  $T_{303}^{max}$ , que es menor que  $T_{302}^{max}$ . Antes de que el gas de reacción abandone la instalación de combustión, éste se refrigera 30 de nuevo (403). Cabe señalar que el perfil de temperaturas varía a lo largo de la sección transversal de la instalación de combustión; de este modo, las temperaturas cerca de las paredes de la instalación de combustión son claramente menores debido a la refrigeración de pared.

35 En lo que sigue se describe como ejemplo de realización del procedimiento según la invención el resultado de un cálculo numérico para la producción de alrededor de 30 t/h de ácido sulfúrico al 98,5 %. El procedimiento se lleva a cabo en una instalación según la Fig. 1.

Como eductos se alimentan 10 t/h de azufre y 15,2 t/h de oxígeno, con una proporción volumétrica de 99,5 % de oxígeno y 0,5 % de nitrógeno, a una instalación de combustión con tres zonas de combustión, alimentándose para el ejemplo la corriente másica de oxígeno en la entrada de la instalación de combustión, y la corriente másica de azufre en relación 5,7 : 3,8 : 0,5 a la primera, segunda y tercera zona.

40 Adicionalmente se alimentan al gas de combustión 12,9 t/h de gas recirculado, que está constituido por 46% en peso de  $O_2$ , 15 % en peso de  $N_2$ , 37 % en peso de  $SO_2$ , así como proporciones de Ar,  $CO_2$  y  $SO_3$ , y adicionalmente otros componentes.

45 En la salida de la instalación de combustión se obtienen 38,1 t/h de mezcla gaseosa que contiene  $SO_2$ , que está constituida por 64,9 % en peso de  $SO_2$ , 29,2 % en peso de  $O_2$ , 5,3 % en peso de  $N_2$ , y adicionalmente otros componentes.

La mezcla gaseosa que contiene  $SO_2$  se refrigera a  $430^\circ C$  y se alimenta a la instalación de contacto tubular.

50 En la instalación de contacto tubular, el  $SO_2$  contenido en la corriente gaseosa se hace reaccionar en 80 %, de modo que, en la salida de la instalación de contacto tubular, se presenta una mezcla gaseosa constituida por 64,93 % en peso de  $SO_3$ , 12,98 % en peso de  $SO_2$ , 16,19 % en peso de  $O_2$ , y adicionalmente otros componentes, con una temperatura de  $500^\circ C$ .

Tras el paso por un economizador, la mezcla gaseosa con una temperatura de  $199^\circ C$  se alimenta a un lavador Venturi. En el lavador venturi se absorbe la proporción principal de gas  $SO_3$ . La absorción de  $SO_3$  restante se

- efectúa en una columna de absorción postconectada. El producto de cola del lavador Venturi se conduce a través de un intercambiador de calor y se reúne con el producto de cola de la columna de absorción. La cola de la columna de absorción es simultáneamente el depósito de bombeo para la aspersion de la columna y la descarga de ácido de la producción. Después de haber enfriado la corriente de líquido total a 90°C en un intercambiador de calor, se extraen y se obtienen como producto 30,75 t/h con una proporción másica de 98,5 % en peso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- 5
- Los componentes no absorbidos de la fase gaseosa se recirculan en circuito a la instalación de combustión a través de un ventilador, y antes de la alimentación se enriquecen con 15,2 t/h de oxígeno.
- 10
- A partir del calor residual empleado para la recuperación de energía, en una turbina de condensación se recuperan 10,5 MW para la generación de energía eléctrica. Adicionalmente, tras extracción de las energías requeridas en el proceso se producen 8,5 t/h de vapor a 6 bar para descarga.
- Signos de referencia
- (a) Instalación de combustión
- (b) Instalación de contacto tubular para la oxidación catalítica de dióxido de azufre
- 15 (c) Medios para la absorción de trióxido de azufre
- (d) Medios para la recirculación de gas
- (e) Medios para el acondicionamiento (dilución, rectificación)
- (f) Medios para la purificación de gas de escape
- (g) Medios para la recuperación de calor
- 20 (h) Medios para la transformación de energía
- (j) Medios para el secado de gas
- (k) Medios para la condensación de trióxido de azufre
- 10 Alimentación de azufre
- 20 Alimentación de oxígeno
- 25 25 Alimentación de oxígeno
- 50 Producto ácido sulfúrico
- 51 Óleum
- 55 Ácido sulfúrico para secado
- 60 Alimentación de agua
- 30 70 Gas de escape
- 80 Energía eléctrica
- 90 Vapor, agua caliente
- 103 Gas recirculado del proceso (gas de circulación)
- 110 Puntos de inyección para azufre
- 35 120 Azufre inyectado

301 Zona de combustión

302 Zona de combustión

303 Zona de combustión

401 Refrigeración intermedia

5 402 Refrigeración intermedia

403 Intercambiador de calor (recalentador)

500 Refrigeración de pared

**REIVINDICACIONES**

1.- Procedimiento continuo para la producción de ácido sulfúrico, que comprende los pasos:

- (a) Reacción de azufre elemental y/o compuestos de azufre con un gas de combustión que contiene oxígeno en una instalación de combustión bajo formación de dióxido de azufre,
- 5 (b) Oxidación catalítica de dióxido de azufre del paso (a) bajo formación de trióxido de azufre,
- (c) Absorción y/o condensación de trióxido de azufre del paso (b) en ácido sulfúrico,

10 Conduciéndose el gas de combustión en el paso (a) a través de la instalación de combustión, que presenta al menos dos zonas de combustión sucesivas en el sentido de circulación del gas de combustión, inyectándose en cada zona de combustión azufre elemental y/o compuestos de azufre en el gas de combustión, refrigerándose cada una de las zonas de combustión, y estando conectada tras cada una de las zonas de combustión un intercambiador de calor, con el que se refrigera el gas de reacción, de modo que la temperatura máxima en cada zona de combustión no sobrepase un valor de 2000°C, caracterizado por que las temperaturas máximas en las zonas de combustión descienden en el sentido de la corriente gaseosa principal.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que una parte de la corriente gaseosa resultante tras la absorción y/o condensación de trióxido de azufre en el paso (c), que contiene cantidades no transformadas de dióxido de azufre y oxígeno, se recircula a la instalación de combustión.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la mezcla gaseosa que abandona la instalación de combustión contiene oxígeno y dióxido de azufre en proporción volumétrica de 0,5 a 1,5.

20 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la mezcla gaseosa resultante del paso (a), tras refrigeración a una temperatura en el intervalo de 380 a 450°C, se alimenta a una etapa de contacto, en la que se realiza el paso (b), sin adición de otros gases.

5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el paso (b) se realiza en una única etapa de contacto, y la mezcla gaseosa que abandona la etapa de contacto presenta una composición con una relación másica de SO<sub>2</sub> : SO<sub>3</sub> en el intervalo de 1 : 50 a 1 : 2.

25 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el paso (b) se realiza en una instalación de contacto tubular.

7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el calor liberado en diversas ubicaciones del procedimiento se emplea para la generación de vapor, agua caliente o energía eléctrica.

30 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que no se recircula trióxido de azufre a la instalación de combustión.

9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que se recircula un gas que contiene dióxido de azufre únicamente para la inyección de azufre y/o para la refrigeración de las toberas de azufre.

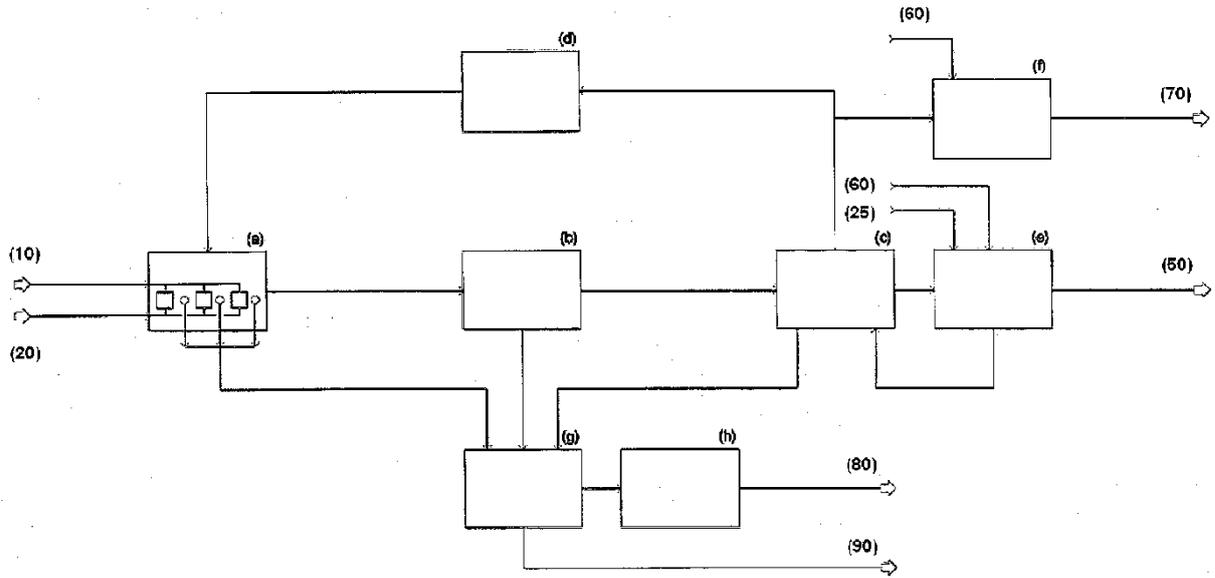


Fig. 1

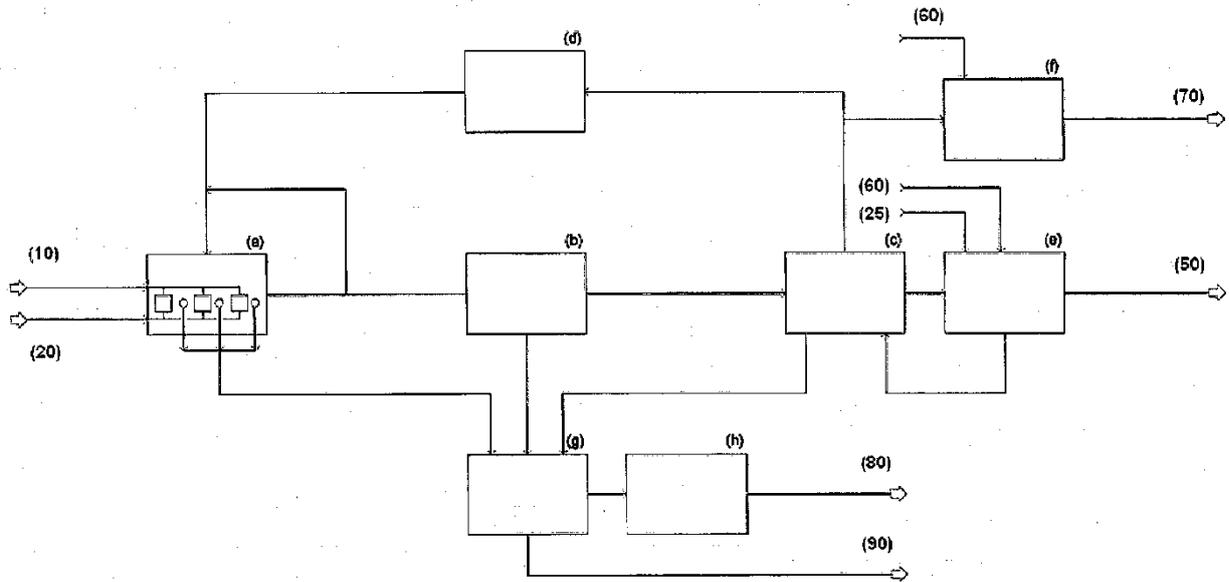


Fig. 2

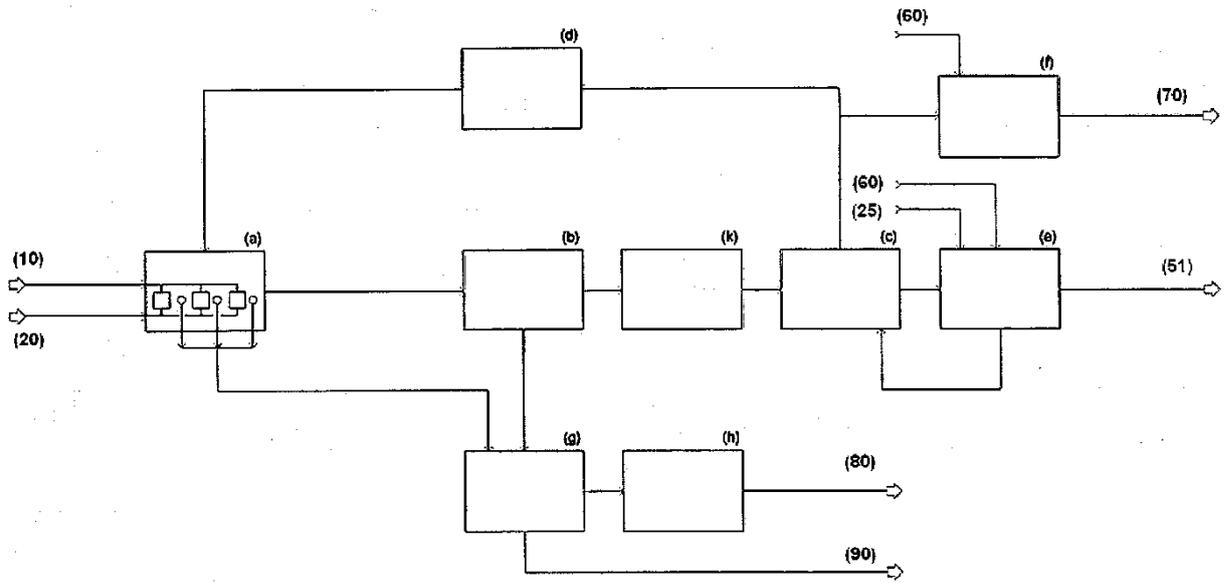


Fig. 3

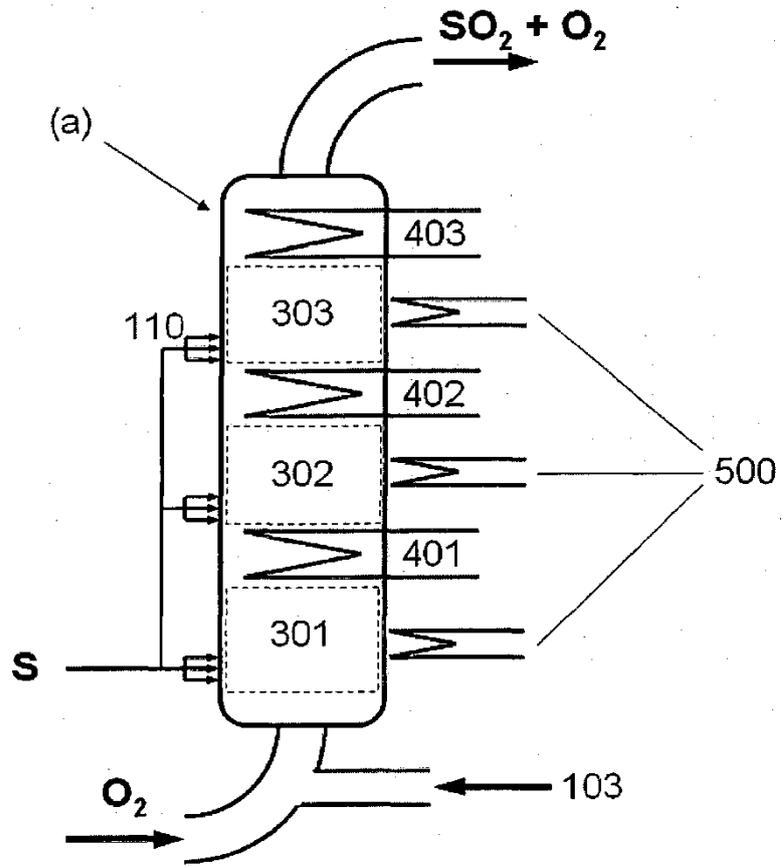


Fig. 4

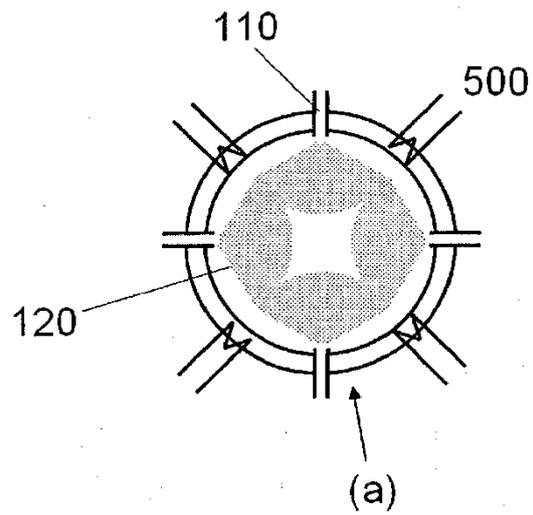


Fig. 5

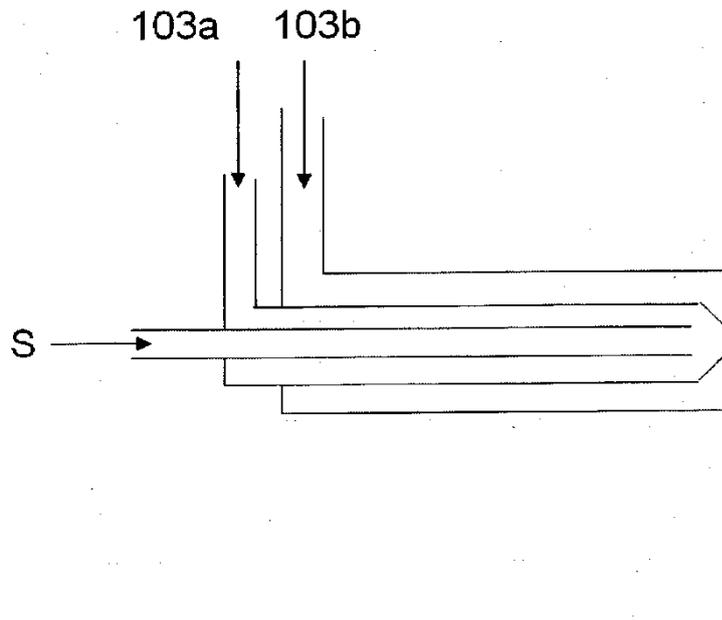


Fig. 6

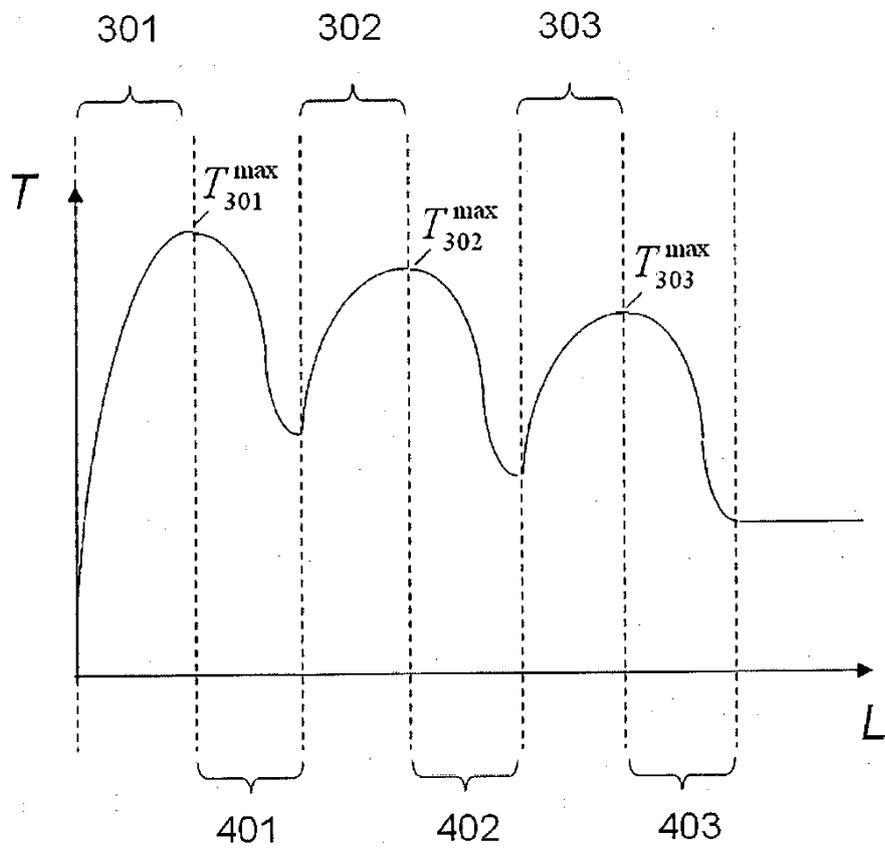


Fig. 7