

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 653 947**

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/EP2010/066309**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.06.2011 WO11067046**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2010 E 10771438 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2017 EP 2507166**

54 Título: **Procedimiento para purificar ácido sulfúrico**

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:
09.02.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 653 947 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 purificar ácido sulfúrico

Es objeto de la invención un procedimiento para la elaboración de materiales de partida que contienen azufre, en especial de gases de escape, obteniéndose ácido sulfúrico como producto.

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

10 La eliminación de estos compuestos de azufre no solo es necesaria para la elaboración ulterior del material crudo, sino que también sirve, sobre todo, para la reducción de impurezas del aire. Los requisitos legales en las cantidades residuales de compuestos de azufre en gases de escape han aumentado considerablemente en los años pasados.

Para la eliminación de compuestos de azufre a partir de combustibles y productos de combustión existe una pluralidad de procesos de transformación físicos y químicos.

- 15 En el caso de combustibles sólidos, los compuestos de azufre, tras la combustión en la central eléctrica, se adsorben como dióxido de azufre a través de una desulfuración de gas de combustión, predominantemente por medio de lechada de cal, y se transforman en sulfito de calcio. Mediante oxidación con oxígeno residual contenido en el gas de escape se forma yeso como producto final.

20 En el caso de combustibles líquidos, tales como, por ejemplo, gasóleo o fuelóleo ligero, se imponen contenidos en azufre máximos admisibles. La desulfuración de estos combustibles se lleva a cabo ya en las refinerías. Los compuestos de azufre presentes en el petróleo se recuperan tras la destilación, presentando la denominada fracción de aceite pesado las máximas concentraciones de azufre. La desulfuración se efectúa habitualmente con ayuda de hidrógeno gaseoso. Los compuestos de azufre orgánicos se transforman en este caso en sulfuro de hidrógeno. A continuación se efectúa la eliminación de sulfuro de hidrógeno, por ejemplo por medio de un lavado con amina. En el caso del lavado con amina, 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 produce un gas sensiblemente liberado de H₂S (sweet gas) y una disolución de amina cargada con H₂S. En el regenerador se efectúa la separación térmica de los componentes ácidos de la amina, de modo que la amina se puede emplear de nuevo para el lavado. El gas concentrado, que contiene sulfuro de hidrógeno (Amine Acid Gas, AAG), presenta concentraciones de H₂S de hasta 90 % en volumen. Este gas se usa habitualmente para la obtención de azufre según el procedimiento de Claus (véase más abajo).

- 30 En la industria petroquímica se produce además el denominado gas de rectificador de aguas ácidas (SWSG), que presenta una composición de proporciones molares de sulfuro de hidrógeno, agua y amoniaco aproximadamente iguales. La elevada proporción de nitrógeno enlazado en el gas de rectificador de aguas ácidas puede conducir a óxidos de nitrógeno no deseados en la combustión.

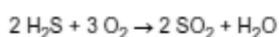
35 También en la combustión de carbón o petróleo pesado en centrales eléctricas, en la que el combustible se gasifica previamente bajo déficit de oxígeno, se produce un gas de síntesis que contiene sulfuro de hidrógeno, que se purifica antes de la combustión.

El sulfuro de hidrógeno se presenta además en diferentes concentraciones en el gas natural asociado y en el gas natural, con una proporción de hasta 30 % en volumen, y en el gas de escape de instalaciones depuradoras con una proporción de hasta 5 % en volumen de sulfuro de hidrógeno.

- 40 La utilización industrial de sulfuro de hidrógeno está limitada. Por lo tanto, habitualmente, éste se transforma en primer lugar en azufre elemental, y a continuación en ácido sulfúrico.

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

El procedimiento de Claus comprende los siguientes pasos de reacción:



- 45
$$2 \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3 \text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$$

Técnicamente, la generación de de azufre según el procedimiento de Claus en varias etapas. En una primera

etapa se quema H₂S en una instalación de combustión para dar SO₂. El SO₂ producido en este caso reacciona en una instalación de combustión con H₂S remanente para dar azufre ya en una gran parte. Tras separación de azufre siguen una o varias etapas catalíticas para la reacción ulterior de H₂S con SO₂.

5 En el procedimiento de Claus es importante el mantenimiento de la estequiometría, ya que, en caso contrario, el SO₂ o el H₂S excedente pueden cargar el medio ambiente. Además, la reacción de H₂S con SO₂ se efectúa de manera incompleta en el procedimiento de Claus. Para aumentar ulteriormente el grado de recuperación de azufre, se han desarrollado diversos procedimientos que purifican el gas de escape tras las etapas catalíticas de compuestos de azufre. El más conocido es el denominado procedimiento SCOT (Shell Claus Offgas Treating).

10 A menores concentraciones de sulfuro de hidrógeno en el gas de escape, se puede obtener azufre elemental, por ejemplo a través de un lavado por oxidación (por ejemplo según el procedimiento de Stretford).

La mayor parte de azufre obtenido a partir de gases de escape que contienen H₂S se elabora ulteriormente para dar ácido sulfúrico. Por lo tanto, bajo ciertas circunstancias es ventajoso quemar sulfuro de hidrógeno directamente para dar dióxido de azufre, y oxidar ulteriormente el mismo de modo adicional para dar trióxido de azufre, y no seguir el desvío a través de azufre (procedimiento de Claus).

15 El denominado procedimiento de WSA (WSA = *wet sulfuric acid*) transforma gases de escape que contienen sulfuro de hidrógeno directamente en ácido sulfúrico. En este caso, el gas que contiene sulfuro de hidrógeno se quema primeramente, y el gas que contiene agua y dióxido de azufre se alimenta a continuación a una oxidación catalítica. El SO₃ producido en este caso reacciona con el agua presente para dar H₂SO₄ gaseoso. A continuación, el H₂SO₄ líquido se obtiene a continuación mediante condensación de ácido sulfúrico gaseoso. La
20 combustión de H₂S se efectúa con aire en horno de combustión no refrigerado (Sulphur 312, Sept./Oct. 2007, páginas 80-85).

A escala industrial, la producción de ácido sulfúrico se efectúa habitualmente mediante combustión de azufre elemental o mediante calcinación de sulfuros, que se producen en la fundición de minerales de metales no ferrosos (sobre todo cobre, cinc y plomo). El SO₂ producido se oxida a continuación, habitualmente en un
25 procedimiento de contacto por vía catalítica para dar SO₃. En contrapartida al procedimiento WSA, la reacción catalítica se efectúa "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 producido en este caso se puede diluir con agua, y de este modo se puede producir ácido sulfúrico con cualquier concentración. El ácido sulfúrico comercial tiene una concentración de al menos 96 % en peso de
30 H₂SO₄, ya que a menores concentraciones la corrosividad frente a muchos materiales aumenta en gran medida.

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

35 Adicionalmente a gases que contienen sulfuro de hidrógeno, en la industria petroquímica se produce una serie de gases de escape ulteriores que contienen azufre, que se deben tratar igualmente en base a las directrices medioambientales (por ejemplo la ley federal de protección contra inmisiones).

Por ejemplo, se deben citar gases de escape que contienen azufre procedentes del calcinador, que presentan una concentración relativamente elevada de SO₂ (hasta 10000 ppm), o gases de escape que se producen en el
40 paso de regeneración de un craqueador catalítico fluidizado en la industria de elaboración de petróleo, y presentan, además de SO₂, proporciones de componentes oxidables, como monóxido de carbono, así como proporciones más elevadas de óxidos de nitrógeno, de modo que es necesaria una postcombustión.

Además se producen cantidades elevadas de gases de combustión a partir de los procesos de combustión, que presentan asimismo concentraciones de SO₂ considerables. Hasta el momento, éstos se tratan habitualmente
45 con lechada de cal según el procedimiento de desulfuración de gas de combustión mencionado anteriormente, produciéndose grandes cantidades de yeso.

El documento WO01/36324 A1 describe la producción de ácido sulfúrico por medio de oxidación de SO₂ y subsiguiente absorción del SO₃ obtenido en agua. El material de partida SO₂ se produce en un mechero mediante combustión de compuestos que contienen azufre, por ejemplo mediante combustión de sulfuro de
50 hidrógeno. El procedimiento posibilita el empleo de SO₂ con baja concentración mediante absorción y desorción de SO₂. El aumento de la concentración de SO₂ se efectúa en una combinación de absorbedor-rectificador.

Por el estado de la técnica es conocido también el documento US2629651 A. El documento US2629651 A describe un procedimiento para la producción de ácido sulfúrico a partir de sulfuro de hidrógeno, concentrándose el gas de SO₂ antes de la reacción para dar SO₃. Mediante la puesta en contacto con ácido

sulfúrico al 72 % se elimina el agua presente en el gas educto, y con ello se aumenta la concentración de SO₂.

5 El documento EP1295849 A2 se refiere a un procedimiento para la producción continua de óleum de una concentración de 10 a 45 % en peso de SO₃ y/o ácido sulfúrico de una concentración de 94 a 100 % en peso de H₂SO₄ mediante combustión de azufre con oxígeno del aire, según el principio de combustión
sobreestequiométrica, enfriamiento de los gases 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 en un catalizador que
contiene vanadio, bajo aplicación de la catálisis de contacto simple o doble, absorción de los gases que
contienen trióxido de azufre tras enfriamiento, en caso dado separación de líquidos a partir de los gases tras la
absorción y la recuperación de energía, inyectándose azufre líquido en la corriente de gas de combustión
caliente, perpendicularmente al sentido de corriente principal, en forma de abanico por medio de una o varias
10 toberas en abanico bimodales. No obstante, el documento EP1295849 A2 da a conocer la combustión de
azufre líquido y no da indicaciones sobre la combustión de gases de escape que contienen azufre.

15 Por consiguiente, se puede determinar que existe una necesidad constante de eliminar compuestos de azufre a
partir de diferentes materias primas y gases de escape. En este caso, la desulfuración se debía efectuar en lo
posible sin gran gasto energético y técnico, ya que el compuesto de azufre eliminado es un producto con valor
relativamente bajo. El compuesto de azufre empleado con mayor frecuencia en la industria es ácido sulfúrico, de
modo que un procedimiento de desulfuración que tiene ácido sulfúrico como producto es ventajoso. El desvío a
través de azufre elemental, como es habitual actualmente en la desulfuración en la técnica de refinería según el
procedimiento de Claus, es menos ventajoso.

20 Por lo tanto, partiendo del estado de la técnica descrito se plantea la tarea de poner a disposición un
procedimiento para la elaboración de materiales de partida que contienen azufre, en especial de gases de
escape, en el que se obtiene ácido sulfúrico como producto. El procedimiento deberá ser rentable en la puesta a
disposición y en el funcionamiento. En especial, éste servirá para la utilización rentable de gases de proceso
que contienen azufre a partir de la desulfuración de materias primas de la técnica de refinería y de la purificación
de gases de escape.
25

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

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

- 30 I. Combustión de un gas de escape que contiene azufre en una instalación de combustión, bajo formación
de un gas de proceso que contiene dióxido de azufre,
II. Concentración de SO₂,
35 III. Oxidación catalítica de SO₂ a SO₃ en una primera etapa de contacto,
IV. Absorción de SO₃,
40 V. En caso dado paso por otras etapas de contacto para la oxidación catalítica ulterior de SO₂ a SO₃ con
absorción de SO₃, en caso dado subsiguiente.

Un dispositivo preferente para la obtención de ácido sulfúrico del procedimiento según la invención comprende
al menos las siguientes unidades:

- Una instalación de combustión para la combustión de un gas de escape que contiene azufre,
45 - Medios para la concentración de dióxido de azufre,
- Una primera etapa de contacto para la oxidación catalítica de SO₂ a SO₃,
- Un absorbedor para la absorción de SO₃,
50 - En caso dado una o varias etapas de contacto ulteriores para la oxidación catalítica de SO₂ a SO₃ con
absorbedores postconectados.

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 tienen lugar de manera simultánea, pero

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.

Por un gas de escape que contiene azufre se entiende una substancia o mezcla de substancias que contiene el azufre en forma enlazada químicamente, y que se puede hacer reaccionar con oxígeno para dar dióxido de azufre. Son ejemplos gases de escape con proporciones de sulfuro de hidrógeno mercaptanos y/o disulfuro de carbono. El concepto gas de escape que contiene azufre comprende también gases que contienen dióxido de azufre, que se deben tratar térmicamente, para oxidar los componentes interferentes contenidos en el mismo (por ejemplo monóxido de carbono o componentes orgánicos). Éste puede ser, por ejemplo, el gas de escape de un regenerador en craqueadores catalíticos fluidizados en la industria de elaboración de petróleo, o de procesos de calcinación.

Bajo el concepto general ácido sulfúrico se entiende en lo que sigue cualquier mezcla o cualquier compuesto de SO_3 y agua. El concepto ácido sulfúrico comprende en especial los compuestos de la serie ácido sulfúrico diluido, ácido sulfúrico concentrado, ácido sulfúrico altamente concentrado, óleum y ácido disulfúrico.

El procedimiento según la invención proporciona el producto ácido sulfúrico a partir de una corriente total, alimentada continuamente, de uno o varios materiales de partida que contienen azufre y oxígeno.

En un primer paso, los materiales de partida se queman para dar dióxido de azufre. El dióxido de azufre obtenido se hace reaccionar por vía catalítica para dar trióxido de azufre en un paso ulterior. En un proceso de control adiabático para la oxidación catalítica de SO_2 a SO_3 , la temperatura de entrada de gas T se debe situar en $> 380^\circ\text{C}$, y los contenidos en SO_2 se deben situar en $>$ aproximadamente un 5 % en volumen (véase, por ejemplo, el documento WO2008/052649A1)

No obstante, en la combustión de una pluralidad de gases de escape que contienen azufre se produce un gas de proceso con una concentración menor en dióxido de azufre. Por lo tanto, según la invención, a continuación del paso de combustión, para la formación de un gas que contiene SO_2 se efectúa una concentración de dióxido de azufre, antes de alimentar el dióxido de azufre a una etapa de contacto.

Según la invención, en la concentración se genera un gas con una proporción de al menos 5 % en volumen de dióxido de azufre. Este gas se puede alimentar a una etapa de contacto clásica para la oxidación catalítica, como se describe de manera ejemplar en Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry.

En la concentración se genera preferentemente un gas con una proporción de al menos 13,5 % en volumen de dióxido de azufre, ya que tal gas se puede alimentar a una instalación de contacto de tubos. Una instalación de contacto tubular, que se describe de manera ejemplar en el documento WO2008/052649A1, posibilita una instalación especialmente compacta para la producción de ácido sulfúrico, ya que a ésta se pueden alimentar gases de contacto con un contenido en dióxido de azufre de hasta 66 % en volumen.

El procedimiento según la invención se emplea preferentemente para la producción de ácido sulfúrico a partir de gases de escape que contienen sulfuro de hidrógeno. Por lo tanto, un material de partida preferente es el gas ácido, que resulta de un lavado con aminas (Amine Acid Gas, AAG, véase, por ejemplo, A. J. Kidnay, William R. Parrish: Fundamentals of Natural Gas Processing, CRC Press, 2006). Tal gas presenta habitualmente una proporción de 80-90 % en moles de H_2S . Otros componentes son habitualmente CO_2 , H_2O , hidrocarburos y/o aminas.

Otro material de partida preferente es el gas resultante de un rectificador de aguas ácidas, que presenta aproximadamente la composición molar 1/3 de H_2S , 1/3 de H_2O y 1/3 de NH_3 . Éste se denomina también gas de descarga de rectificador de aguas ácidas (véase, por ejemplo, Arthur Kohl, Richard Nielsen: Gas Purification, quinta edición, Gulf Publishing Company, 1997).

Como se ha descrito anteriormente, a la instalación de combustión se pueden alimentar también gases que contienen SO_2 , que presentan componentes oxidables.

Para la combustión del gas de escape que contiene azufre en el paso 1 se emplea un gas de combustión que contiene oxígeno, preferentemente aire.

La combustión se efectúa preferentemente en una instalación de combustión no adiabática. 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.

La instalación de combustión presenta al menos una entrada para el gas de combustión y al menos una salida para el gas de proceso obtenido. Entre la entrada y la salida se encuentran una o preferentemente varias zonas de combustión. El gas de combustión se transporta a la instalación de combustión a través de la entrada, y atraviesa una o varias zonas de combustión. En las zonas de combustión se inyectan gases de escape que contienen azufre en el gas de combustión para su combustión.

La cantidad de oxígeno introducida a través de la corriente de gas principal se ajusta preferentemente de modo que el oxígeno alimentado a la instalación de combustión se haya consumido prácticamente en la salida de la instalación de combustión, para minimizar el tamaño de la instalación. El oxígeno para la subsiguiente oxidación catalítica de dióxido de azufre para dar trióxido de azufre en el paso III, y en caso dado V, se conduce directamente en estas etapas.

La combustión se lleva a cabo de modo que se alcance una temperatura máxima de 2000°C. En el caso de uso de materiales de partida, en las que la temperatura de llama adiabática aumentaría a valores por encima de 2000°C, es ventajoso distribuir la combustión en varias zonas de combustión. Tras cada zona de combustión está conectado entonces un intercambiador de calor para la refrigeración del gas de proceso. Por lo tanto, En las zonas de combustión y entre las mismas se descarga una parte del calor de reacción producido en la reacción, de modo que la temperatura máxima dentro de las zonas de combustión no sobrepase el valor de 2000°C. El número de zonas de combustión se sitúa habitualmente en el intervalo de 2 a 8.

El número de puntos de adición para gases que contienen azufre por zona de combustión se sitúa preferentemente en el intervalo de 1 a 8.

Los compuestos que contienen nitrógeno en el gas que contiene azufre, tales como, por ejemplo, amoniaco, pueden llevar a la formación de óxidos de nitrógeno no deseados en la combustión. Por lo tanto, según el material de partida que contiene azufre empleado, la combustión se puede controlar de modo que no se produzcan óxidos de nitrógeno.

Aquellos materiales de partida que contienen azufre que comprenden compuestos nitrogenados se queman preferentemente bajo condiciones reductoras dominantes localmente. En este caso, la dosificación y combustión de estos materiales de partida que contienen nitrógeno en la instalación de combustión se efectúa de modo que en la llama dominen condiciones reductoras. Esto significa que en la llama está presente menos oxígeno que el necesario para la combustión completa del material de partida que contiene azufre y nitrógeno (condiciones subestequiométricas respecto a oxígeno). En este caso, en la zona de combustión en el centro, y en especial en la zona de combustión en el extremo (visto en sentido de circulación) dominan condiciones sobreestequiométricas respecto a oxígeno, y las condiciones reductoras están limitadas localmente a la llama. Mediante estas condiciones reductoras se suprime la formación de óxidos de nitrógeno en la llama.

Las condiciones reductoras en la llama se pueden generar, por ejemplo, mediante empleo de los denominados mecheros de bajo nivel de NO_x, que son bastante conocidos por el especialista de la técnica de combustión y energía (véase, por ejemplo, Prabir Basu et al., Boilers and Burner: Design and Theory, Mechanical Engineers Series, editorial Springer, 2000, capítulo 9-9).

El concepto compuestos que contienen nitrógeno se refiere en este caso a compuestos en los que el nitrógeno se presenta enlazado químicamente y no en forma elemental como N₂. Son ejemplos de compuestos que contienen nitrógeno NH₃ o aminas. En su combustión existe el peligro de formación de NO_x. Un material de partida que contiene azufre con nitrógeno enlazado es un material o una mezcla de materiales que, además de al menos un compuesto que contiene azufre, contiene al menos un compuesto nitrogenado con nitrógeno enlazado químicamente. Un ejemplo es gas de rectificador de aguas ácidas, que se compone de H₂S, NH₃ y H₂O en proporciones molares aproximadamente iguales.

En una forma preferente de realización del procedimiento según la invención se presentan al menos dos zonas de combustión. En la primera zona de combustión se dosifica y se quema en una zona de reducción local un material de partida que contiene azufre con nitrógeno enlazado. En la última zona de combustión se dosifica azufre elemental. En este caso, la adición de azufre conduce a la reducción de NO_x, que se produce en la combustión, o bien estaba ya presente en un material de partida. La reducción no catalítica selectiva de NO_x mediante azufre se detectó ya en cámaras de combustión adiabáticas, y se empleó en una cámara de

- combustión no adiabática en el rango de temperatura muy limitado de 500°C a 700°C (véase, por ejemplo, el documento EP1295849A2). No obstante, sorprendentemente se constató que la acción reductora selectiva de azufre es efectiva a través de un amplio intervalo de temperaturas, de modo que se puede emplear para el procedimiento de combustión según la invención en una instalación de combustión, preferentemente no adiabática. Esto se efectúa preferentemente mediante adición de azufre en la última zona de combustión, en la que predominan temperaturas de combustión en el intervalo de 400°C a 1200°C, preferentemente en el intervalo de 600°C a 1000°C, de modo especialmente preferente por encima de 700°C y por debajo de 1000°C.
- El gas de proceso que abandona la instalación de combustión contiene esencialmente dióxido de azufre, nitrógeno y agua, y se refrigera en la instalación de combustión o tras la misma a una temperatura de 300°C a aproximadamente 420°C. El calor descargado se puede emplear, por ejemplo, para la generación de vapor de alta presión, por ejemplo a 30 bar. De este modo se produce un elevado grado de acción energético del procedimiento total.
- A la combustión sigue el paso de concentración para dióxido de azufre.
- En una forma de realización preferente, la concentración se efectúa por medio de absorción de dióxido de azufre a partir del gas de proceso y subsiguiente desorción. A tal efecto, el gas de proceso se pone en contacto con un agente de absorción apropiado, que absorbe selectivamente el dióxido de azufre, en una columna de absorción. En este caso se puede tratar, por ejemplo, de una mezcla de una o varias aminas y agua. Son igualmente concebibles agentes de absorción a base de éteres o líquidos iónicos.
- La absorción de dióxido de azufre se efectúa, como es sabido por el especialista, por ejemplo en una columna de cuerpos de relleno o empaquetadura, en la que el agente de absorción y la mezcla de $N_2/SO_2/H_2O$ del paso I a separar se conducen preferentemente en contracorriente. Para evitar un deterioro de la columna, la mezcla de $N_2/SO_2/H_2O$ del paso I se refrigera previamente. Esto se efectúa, como es sabido por el especialista, por ejemplo en un depósito de extinción, en el que se inyecta la descarga de líquido de la columna de absorción, y que enfría la corriente gaseosa caliente del paso I por medio de refrigeración por vaporización. En una forma de realización preferente, antes de la absorción, el gas de combustión se enfría en un depósito de extinción a una temperatura en el intervalo de 30°C a 60°C con el agente de absorción, que sale de la columna de absorción.
- En la absorción, el agente de absorción absorbe casi el dióxido de azufre total de la corriente de gas de proceso, de modo que apenas se pueden encontrar pocas ppm de SO_2 en el gas de escape de la columna de absorción. Por lo tanto, esta corriente de gas de escape se puede descargar en el entorno.
- El agente de absorción cargado con dióxido de azufre se alimenta a continuación a una columna de desorción, en la que el SO_2 disuelto se extrae de nuevo del medio de absorción. Esto se puede efectuar, por ejemplo, mediante alimentación de calor y/o reducción de presión y/o mediante rectificación directa con vapor de agua. En este caso, para la integración de calor óptima se emplea directamente el vapor de alta presión obtenido en el paso I.
- En la cabeza de la columna de desorción se produce una corriente de dióxido de azufre altamente concentrada, que se calienta previamente a la temperatura de reacción deseada a través de un intercambiador de calor recuperativo, y se conduce después a la primera etapa de contacto. En el fondo de la columna de desorción se produce el agente de absorción pobre en SO_2 , que se conduce en circuito a través del tanque de medio de absorción de vuelta a la columna de absorción.
- El gas de combustión que contiene oxígeno necesario para la reacción en la primera etapa de contacto se emplea preferentemente, en primer lugar, para rectificar el ácido sulfúrico producido, ya que éste tiene también bajas proporciones de SO_2 no deseado en las absorciones de SO_3 .
- El gas de combustión rectifica el SO_2 disuelto a partir del ácido sulfúrico y se alimenta entonces a la primera etapa de contacto para la oxidación catalítica de SO_2 a SO_3 . La rectificación de ácido sulfúrico se puede efectuar, como es sabido por el especialista, en una columna de burbujas o en una columna empaquetada.
- Es concebible integrar otras corrientes que contienen SO_2 en el procedimiento según la invención. De este modo, en centrales eléctricas o calcinadores se producen, por ejemplo, gases con una concentración de SO_2 de hasta 10.000 ppm. De modo ventajoso, éstos se conducen directamente a la etapa de absorción de SO_2 .
- En lugar de, o adicionalmente a la absorción/desorción de dióxido de azufre para la concentración de dióxido de azufre, también es posible aumentar la concentración de dióxido de azufre mediante adición de dióxido de azufre de otro proceso, o mediante combustión de materiales de partida que contienen azufre adicionales. De este modo, por ejemplo es concebible, además del gas de escape que contiene azufre, quemar un compuesto que contiene azufre, tal como, por ejemplo, azufre elemental, para obtener una concentración de SO_2 más

elevada en la entrada de la primera etapa de contacto. El azufre elemental se produce en grandes cantidades, por ejemplo en instalaciones de Claus de refinerías.

5 En el paso III (y en caso dado el paso V) del procedimiento según la invención se hace reaccionar ulteriormente el dióxido de azufre para dar trióxido de azufre. La reacción para dar trióxido de azufre se efectúa por medio de un procedimiento de contacto.

La mezcla gaseosa alimentada a la primera etapa de contacto contiene preferentemente dióxido de azufre y oxígeno en relación volumétrica de 0,5 a 1,5, preferentemente de 0,8 a 0,9. La proporción de dióxido de azufre asciende al menos a 5 % en volumen, preferentemente al menos 13,5 % en volumen, de modo muy especialmente preferente se sitúa entre 15 y 25 % en volumen.

10 Si las concentraciones de dióxido de azufre se sitúan por debajo de 13,5 % en volumen, es concebible el empleo de una etapa de contacto clásica (descrita, por ejemplo, en Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry).

15 Preferentemente se emplea al menos 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 Para accionar los tubos de reacción de la instalación de contacto tubular casi de manera isotérmica, por medio de un medio refrigerante, que se conduce a través de los tubos externos, se efectúa una descarga de calor continua. La descarga de calor se efectúa preferentemente a través de un circuito intermedio. Mediante el circuito intermedio, el calor de los tubos de reacción se descarga y se transfiere a un medio ulterior para el aprovechamiento energético en un intercambiador de calor indirecto postconectado. Por lo tanto, por ejemplo un aprovechamiento energético para la generación de vapor no se efectúa directamente a través del calor liberado en los tubos de reacción, sino sólo a través del calor transferido por el circuito intermedio. La conducción del medio refrigerante se puede efectuar en contracorriente o en corriente paralela. Debido al desarrollo de reacción exotérmica, el acondicionamiento preferente es la conducción en corriente paralela. Ésta ofrece claras ventajas respecto a la inhibición segura de excesos de temperatura locales en el catalizador, y respecto a la corriente másica del medio refrigerante a conducir en circuito.

30 Como medio refrigerante para la descarga de calor indirecta a través de la circulación intermedia pueden entrar en consideración en principio: aceites portadores de calor, fusiones salinas, disoluciones salinas, vapor, gases y/o aire.

El calor a descargar del funcionamiento de circuito refrigerante en el nivel de temperatura 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 metal 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 V_2O_5 está soportado sobre SiO_2 con sales de potasio y sodio. Alternativamente, también se puede emplear un catalizador de pentóxido de vanadio impurificado con cesio comercial.

40 El rango de temperaturas que se ajusta en el paso III (y en caso dado el paso V) 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, SiO_2 , Al_2O_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.

5 En la instalación de contacto tubular, el SO_2 se hace reaccionar en aproximadamente 80 % con el oxígeno presente en cantidad sobreestequiométrica para dar SO_3 . El calor de la reacción, fuertemente exotérmica, se descarga a través de un intercambiador de calor en el reactor de haz de tubos en el lado de la camisa, de modo que el gas producido abandona el reactor con una temperatura de aproximadamente 480°C. El circuito de intercambiadores de calor genera a su vez, por ejemplo, vapor de alta presión. La mezcla gaseosa resultante de la reacción catalítica se alimenta a un absorbedor en el paso IV del procedimiento según la invención, para 10 eliminar el SO_3 formado. La absorción se efectúa preferentemente bajo empleo de ácido sulfúrico, que se obtiene en el proceso, y se conduce en contracorriente respecto al gas de proceso.

En esta primera etapa de absorción, la concentración de SO_3 puede ser tan elevada, que una columna de absorción convencional no es capaz de descargar el calor de absorción que se libera.

15 En tal caso, en la primera absorción se utiliza una columna de capa fina. En este caso, se trata de un haz de tubos vertical, que se carga por arriba con ácido sulfúrico y por abajo con el gas. El ácido sulfúrico circula en los tubos como película delgada, y reacciona con el SO_3 de la corriente gaseosa para dar ácido sulfúrico. El calor que se libera se descarga por el lado de la camisa con agua de refrigeración.

20 La mezcla gaseosa resultante de la primera instalación de contacto tubular presenta habitualmente una relación másica de SO_2 : SO_3 en el intervalo de 1:50 a 1:2, preferentemente en el intervalo de 1:7 a 1:3, y muy preferentemente de 1:6 a 1:4. Es decir, el gas resultante de la primera etapa de contacto presenta una cantidad residual de dióxido de azufre no transformado considerable. La mezcla gaseosa presenta además cantidades residuales de oxígeno, y en caso dado otros componentes.

25 En una forma preferente de realización del procedimiento según la invención, tras la instalación de contacto tubular están conectados uno o varios absorbedores intermedios y una o varias etapas de contacto posteriores, para eliminar SO_3 del gas de reacción, y reducir las cantidades residuales de SO_2 en el gas de proceso.

Las concentraciones de SO_3 tras etapas de contacto posteriores suelen ser suficientemente reducidas para absorberse en una columna empaquetada.

30 Las demás etapas de contacto pueden ser instalaciones de contacto tubulares. No obstante, también es concebible que, en el caso de estas etapas de contacto, se trate de hordas convencionales, como se usan habitualmente para la oxidación catalítica de SO_2 a SO_3 .

35 Debido a la intensa descarga de calor, una instalación de contacto tubular es apropiada en especial en el caso de altas concentraciones iniciales de dióxido de azufre (véase el documento WO2008/052649A1). Después de atravesar dos instalaciones de contacto tubular, la concentración de SO_2 en la corriente gaseosa, también en el caso de altas concentraciones iniciales de SO_3 , es generalmente tan reducida, que se puede llevar una reacción ulterior para dar SO_3 en hordas convencionales. A las concentraciones de SO_2 , aún reducidas en este caso, la conversión alcanzable se puede ajustar mediante una correspondiente capa de catalizador.

Entre las diferentes etapas de contacto se efectúa respectivamente una absorción de SO_3 con ácido sulfúrico a partir del proceso.

40 Las etapas de absorción posteriores tras el absorbedor de capa fina se pueden realizar como columna empaquetada en base a la concentración de SO_3 , relativamente reducida. En este caso, la corriente gaseosa con ácido sulfúrico del tanque de producto se puede conducir en contracorriente.

Tras las etapas de absorción de las hordas convencionales, y antes de llegar al absorbedor de capa fina, el ácido sulfúrico se enfría de nuevo a 40°C, ya que en esta instalación se libera la mayor parte de calor liberado en la reacción de SO_3 y H_2O para dar H_2SO_4 en el procedimiento.

45 Preferentemente se efectúa una recuperación de calor en diferentes posiciones del proceso para la generación de vapor, agua caliente y/o energía eléctrica. Por lo tanto, el procedimiento según la invención es especialmente apropiado para la reacción de gases de escape que contienen azufre a partir de una refinería, ya que la refinería está caracterizada por una elevada demanda de energía. Por lo tanto, la recirculación de energía a partir de la producción de ácido sulfúrico según la invención en el procedimiento de refinado y/o procedimiento de 50 desulfuración, conduce a un balance de energía total favorable.

Ya que la proporción de agua contenida en el gas de proceso se elimina casi completamente en la columna de

absorción, la concentración de ácido sulfúrico en la corriente de producto y de circulación se debe medir constantemente y regular por medio de la adición de agua. Concentraciones de ácido sulfúrico preferentes son aquellas entre 96 y 100 % de H_2SO_4 .

5 En resumen, cabe concluir que la presente invención representa un planteamiento innovador para afrontar las cantidades crecientes de azufre en gases de escape, debido a la proporción de azufre acrecentada en combustibles fósiles, y las condiciones, cada vez más estrictas, con respecto a azufre en gases de escape. Otros potenciales de empleo consisten en la elaboración de otros gases de escape que contienen azufre, tales como, por ejemplo, gases de combustión o gases de escape de calcinadoras.

10 El procedimiento según la invención consigue una pureza de gas de escape muy elevada, de modo que no es necesario un tratamiento de gas residual como en el proceso de Claus. En esto radica un gran potencial de ahorro en comparación con el proceso de Claus establecido. Desde el punto de vista de costes de funcionamiento, por una parte el producto ácido sulfúrico debía alcanzar un precio más elevado que el azufre elemental. Por otra parte, en el procedimiento según la invención, en el caso de combustión de gases de escape que contienen sulfuro de hidrógeno se oxida el sulfuro de hidrógeno total, al contrario que en el proceso de 15 Claus, en el que solo se transforma aproximadamente la mitad, ya que la otra mitad se requiere para la reacción en las etapas catalíticas. Por lo tanto, en la etapa de combustión del procedimiento según la invención se libera casi la cantidad doble de calor, que se puede emplear para la generación de vapor de alto valor. Un elemento importante de la presente invención es el uso de una instalación de contacto tubular, que posibilita oxidar gas que contiene SO_2 , también a concentraciones de SO_3 elevadas. Mediante el uso de una instalación de contacto 20 tubular se realiza una planta compacta y eficiente. En el reactor de haz de tubos refrigerado se descarga continuamente el calor de reacción liberado a partir del lecho de catalizador. En el procedimiento de contacto doble convencional se pueden elaborar gases solo hasta una concentración de hasta 13 % en volumen de SO_2 . Concentraciones de SO_2 más elevadas conducen a temperaturas inadmisiblemente elevadas. La oxidación de SO_2 a SO_3 con absorción subsiguiente y la preparación de ácido sulfúrico, en comparación con el proceso de 25 Claus, produce adicionalmente calor útil, que se puede emplear a su vez para la generación de vapor de alto valor.

La invención se explica más detalladamente a continuación de manera ejemplar, pero sin limitar la misma a las características descritas.

30 La Figura 1 muestra esquemáticamente una forma preferente de realización del dispositivo aquí descrito como diagrama de bloques (véase ejemplo).

La Figura 2a muestra esquemáticamente una forma preferente de realización de la instalación de combustión (a) aquí descrita. A través de una entrada inferior (601) se transporta el gas de combustión que contiene O_2 (102) a la instalación de combustión. La alimentación del compuesto de azufre (101) se efectúa a lo largo del sentido de circulación en tres zonas de combustión sucesivas (301, 302, 303, representadas mediante líneas discontinuas). La alimentación del compuesto de azufre (101) se efectúa en este caso de manera lateral 35 respectivamente (610, 620, 630). Las zonas de combustión presentan ejecución no adiabática, lo que se realiza en el presente caso, entre otros modos, mediante una refrigeración de pared (500). Entre las zonas de combustión están dispuestos además 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 (104) abandone la instalación de combustión. 40

La Figura 2b muestra esquemáticamente otra forma preferente de realización de la instalación de combustión (a). A través de una entrada inferior (601), el gas de combustión que contiene O_2 se transporta a la instalación de combustión. La alimentación del compuesto de azufre (101) se efectúa a lo largo del sentido de circulación en tres zonas sucesivas (301, 302, representadas por líneas discontinuas). La alimentación del compuesto de 45 azufre (101) se efectúa en este caso en la primera zona de combustión centralmente en la alimentación del gas de combustión (601) y, en cada caso, lateralmente en las zonas de combustión ulteriores (620). Los gases de escape que contienen nitrógeno se alimentan a la instalación de combustión preferentemente a través del punto de alimentación inferior (610); los gases de escape que contienen azufre, que no presentan nitrógeno enlazado, se alimentan preferentemente de manera lateral (620). Las zonas de combustión presentan ejecución no adiabática, lo que se realiza en el presente caso, entre otros modos, mediante una refrigeración de pared (500). Entre las zonas de combustión está dispuesto además un intercambiador de calor para la refrigeración (401). A continuación de la última zona de combustión (302) se efectúa una refrigeración ulterior (402), antes de que el gas de reacción (104) abandone la instalación de combustión. 50

La Figura 3 muestra una sección transversal a través de la instalación de combustión (a) mostrada en la figura 55 2a y en la figura 2b a la altura de los puntos de inyección laterales (620) para el compuesto de azufre (101). Están presentes cuatro toberas, que conducen a una inyección en forma de abanico (121) del compuesto de azufre. La refrigeración de pared 500 está representada esquemáticamente del mismo modo.

La Figura 4 muestra esquemáticamente una forma preferente de realización para la entrada (601) para el gas de combustión (102), a través de la cual se añaden, también centralmente, materiales de partida que contienen azufre con nitrógeno enlazado. Esta forma de realización se ejecuta análogamente a un mechero de bajo nivel de NO_x , en tanto la adición del gas de combustión que contiene oxígeno (102) se efectúa directamente en el mechero de manera gradual. Mediante la adición de un gas (700), que dispone de una menor fracción de oxígeno que el gas de combustión (102), se realiza una zona de reducción local en el punto de inyección para el material de partida que contiene azufre y nitrógeno.

Ejemplo

En lo que sigue se describe como ejemplo de realización el resultado de un cálculo numérico para la producción de unas 18 t/h de ácido sulfúrico al 96 % en peso. El procedimiento se lleva a cabo en una planta según la Fig. 1.

Como eductos se alimentan 6,1 t/h de gas ácido de aminas con una composición de 85 % en moles de H_2S , 7 % en moles de H_2O , 5 % en moles de CO_2 y 3 % en moles de CH_4 , 0,8 t/h de gas de rectificación de aguas ácidas con una composición de 33 % en moles de H_2S , 33 % en moles de H_2O , 33 % en moles de NH_3 y 1 % en moles de CH_4 , 0,2 t/h de azufre líquido elemental (S_2) (101) y 52 t/h de gas de combustión (102) con una proporción másica de 23,3 % de oxígeno y 76,7 % de nitrógeno, a una instalación de combustión (a) con tres zonas de combustión. El gas de rectificación de aguas ácidas se dosifica en la primera zona de combustión, donde se quema en una zona de reducción local. El azufre elemental se alimenta a la última zona de combustión.

En la instalación de combustión tiene lugar una oxidación completa de los eductos, de modo que a la salida de la cámara de combustión se obtienen 59,1 t/h de mezcla gaseosa que contiene SO_2 (104), que está constituida en 9,0 % en moles por SO_2 , 11,4 % en moles de H_2O , 5,1 % en moles de O_2 , 0,1 % en moles de CO_2 y 73,7 % en moles de N_2 .

La mezcla gaseosa que contiene SO_2 se refrigera en intercambiadores de calor incorporados en la instalación de combustión en base a las reacciones fuertemente exotérmicas. El calor descargado se usa tanto como medio de calefacción para la columna de desorción, como también para la generación de vapor caliente y vapor sobrecalentado para la obtención de corriente a través de una turbina. En la combustión se libera en total una cantidad de calor de aproximadamente 23 MW.

El gas de proceso que contiene SO_2 abandona la instalación de combustión con una temperatura de 300 a 350°C y se conduce ahora a una etapa de absorción, en contracorriente con un líquido de absorción constituido por 20 % en peso de dietilamina y 80 % en peso de agua (106), a partir del mantenimiento de agente de absorción (d). Ya que a temperaturas por debajo de 300°C se puede producir una condensación de agua y una formación de ácido sulfuroso, la corriente gaseosa se refrigera primeramente en un depósito de extinción con líquido de absorción a aproximadamente 30°C, antes de ser conducida a la columna de absorción (b). La absorción con la disolución de dietilamina elimina el dióxido de azufre de la corriente de gas de proceso (105) casi completamente hasta 7 ppm, antes de añadir el gas residual al sistema de gas de escape (202).

El líquido de absorción cargado con SO_2 (107) abandona la columna de absorción en la cola y se bombea a la columna de desorción (c), que se calienta con vapor de calefacción y tiene una temperatura de plato de aproximadamente 108°C. En la columna, la mayor parte de SO_2 se extrae de nuevo del líquido y abandona la columna en concentración elevada, con una corriente másica de aproximadamente 12,8 t/h y una concentración de SO_2 de aproximadamente 88 % en peso en la cabeza (109). La carga residual de SO_2 en el líquido de absorción se sitúa por debajo de 0,1 % en peso. El líquido se conduce en circuito (108) y se bombea de nuevo al mantenimiento (d).

La corriente de gas de proceso (109) para la primera instalación de contacto tubular (e) se calienta en un intercambiador de calor recuperativo, con ayuda de la corriente de producto del reactor, a la temperatura de reacción inicial de 400°C.

El oxígeno necesario para la oxidación en la instalación de contacto tubular (103) se añade al procedimiento en forma altamente pura, con una fracción de oxígeno de aproximadamente 99,5 % en peso. Antes de entrar en las etapas de reacción (115), éste se usa aún previamente como gas de rectificación para la purificación del ácido sulfúrico producido en la columna de rectificación (m), ya que el ácido sulfúrico de las etapas de absorción tiene aún pequeñas cantidades de SO_2 disuelto, que no son deseables en el producto. El ácido sulfúrico purificado se bombea al tanque de almacenamiento de producto tras la columna de rectificación (114).

En la primera etapa de contacto, que se forma por medio de una 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 (110) constituida por 51,7 % en moles de SO_3 , 21,7 % en

ES 2 653 947 T3

moles de O₂, 12,9 % en moles de SO₂, y otros componentes, con una temperatura de 480°C.

5 Después de atravesar el intercambiador de calor recuperativo para el calentamiento de la corriente de educto para la instalación de contacto tubular, la mezcla gaseosa, con una temperatura de 246°C, se refrigera primeramente a 60°C en un intercambiador de calor de placas, antes de ser alimentada a una columna de lavado (f). En esta columna, la proporción de SO₃ en la corriente gaseosa se absorbe hasta un nivel de trazas por el ácido sulfúrico conducido en contracorriente (112). El ácido de la cola de la columna de capa fina se refrigera a 40°C a través de un intercambiador de calor de haz de tubos, y a continuación se bombea a la columna de rectificación.

10 Los componentes no absorbidos de la fase gaseosa, aún con una corriente másica de aproximadamente 4 t/h y una composición de 58,3 % en moles de O₂, 23,0 % en moles de SO₂, 12,9 % en moles de N₂, así como trazas mínimas de otros componentes, presentan una concentración de azufre demasiado elevada para cumplir los requisitos legales (véase, por ejemplo, el manual técnico para la calidad del aire, primer reglamento administrativo general para la ley federal de protección contra inmisiones del Gobierno alemán), y por lo tanto se deben elaborar en etapas posteriores. Por consiguiente, éstos llegan primeramente a una instalación de contacto tubular (g) debido a la concentración de SO₂ aún elevada, de más de 23 % en moles, y a continuación a dos reactores de lecho fijo de contacto de hordas convencionales (i, k). Tras estas etapas de reacción se efectúa una absorción con ácido sulfúrico en contracorriente.

20 La corriente gaseosa abandona finalmente el absorbedor final (1) con una concentración de dióxido de azufre en el intervalo de ppb, y se alimenta al sistema de gas de escape (202). El ácido sulfúrico del fondo del absorbedor final se bombea a los siguientes absorbedores (h, j, f) en contracorriente respecto a la corriente gaseosa. Éste abandona el primer absorbedor de capa fina con una concentración de 99,5 % en peso, y se rectifica en la columna de rectificación con el oxígeno altamente puro para la instalación de contacto tubular. El ácido sulfúrico se bombea de la cola de la columna de rectificación a un tanque de ácido, en el que se puede ajustar la concentración de ácido deseada mediante adición de agua completamente desalinizada. De este tanque de 25 ácido se extrae tanto el ácido producido, como también el ácido sulfúrico para la absorción en contracorriente.

Signos de referencia:

- 101 Uno o varios materiales de partida que contienen azufre (AAG, SWSG, SO₂, S₂ (1))
- 102 Gas de combustión
- 103 Oxígeno fresco para la columna de rectificación
- 30 104 Gas de combustión de la instalación de combustión
- 105 Gas de escape de la etapa de absorción
- 106 Agente de absorción regenerado
- 107 Agente de absorción cargado con SO₂
- 108 Agente de absorción regenerado para el mantenimiento
- 35 109 Gas de proceso concentrado para la primera etapa de contacto
- 110 Gas de proceso para la primera etapa de absorción de SO₃
- 111 Corriente de gas de escape del absorbedor final
- 112 Ácido sulfúrico fresco en conducción en contracorriente de circulación
- 113 Ácido sulfúrico tras columna de capa fina
- 40 114 Ácido sulfúrico tras columna de rectificación (calidad de producto)
- 115 Oxígeno para la primera etapa de contacto
- 201 Tanque de almacenamiento de ácido producido

- 202 Chimenea
- 301 Zona de combustión
- 302 Zona de combustión
- 303 Zona de combustión
- 5 401 Intercambiador de calor
- 402 Intercambiador de calor
- 403 Intercambiador de calor (recalentador)
- 500 Refrigeración de pared
- 601 Entrada para gas de combustión
- 10 610 Puntos de inyección para compuesto de azufre
- 620 Puntos de inyección para compuesto de azufre
- 700 Gas con concentración de O₂ menor que la del gas de combustión
- (a) Instalación de combustión
- (b) Columna de absorción
- 15 (c) Columna de desorción
- (d) Mantenimiento de agente de absorción
- (e) Primera etapa de contacto, instalación de contacto tubular
- (f) Columna de capa fina
- (g) Segunda etapa de contacto
- 20 (h) Primer absorbedor intermedio
- (i) Tercera etapa de contacto
- (j) Segundo absorbedor intermedio
- (k) Cuarta etapa de contacto
- (l) Absorbedor final
- 25 (m) Columna de rectificación

REIVINDICACIONES

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

- I. Combustión de un gas de escape que contiene azufre en una instalación de combustión, bajo formación de un gas de proceso que contiene dióxido de azufre,
- II. Concentración de SO₂,
- III. Oxidación catalítica de SO₂ a SO₃ en una primera etapa de contacto,
- IV. Absorción de SO₃,
- V. En caso dado paso por otras etapas de contacto para la oxidación catalítica ulterior de SO₂ a SO₃ con absorción de SO₃, en caso dado subsiguiente,

caracterizado por que el gas de escape que contiene azufre comprende un gas ácido de aminas, que resulta de un lavado con aminas, y presenta una proporción de 80-90 % en moles de H₂S, o el gas de escape que contiene azufre comprende un gas que resulta de un rectificador de aguas ácidas que contiene uno o varios compuestos con nitrógeno enlazado, distribuyéndose la combustión en el paso I en al menos dos zonas de combustión, que están separadas entre sí mediante intercambiadores de calor, de modo que la temperatura máxima en una zona de combustión no sobrepase 2000°C, y el gas que contiene azufre con nitrógeno enlazado se dosifica en la primera zona de combustión, y se quema bajo condiciones reductoras dominantes localmente para suprimir la formación de óxidos de nitrógeno.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el gas de combustión en el paso I es aire.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el paso II comprende los siguientes pasos:

- Ila. Absorción de dióxido de azufre a partir del gas de proceso con ayuda de un agente de absorción,
- Ilb. Desorción de dióxido de azufre a partir del agente de absorción.

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que al paso de absorción II se alimenta adicionalmente gas que contiene dióxido de azufre a partir de una fuente diferente a la del paso de procedimiento I.

5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el gas de proceso se refrigera a una temperatura en el intervalo de 30°C a 60°C antes del paso de absorción.

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que, adicionalmente al gas de escape que contiene azufre, se queman uno o varios materiales de partida que contienen azufre adicionales para aumentar la concentración de dióxido de azufre antes de la entrada en la primera etapa de contacto.

7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la mezcla gaseosa alimentada a la primera etapa de contacto contiene dióxido de azufre y oxígeno en relación volumétrica de 0,5 a 1,5, preferentemente de 0,8 a 0,9.

8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que al menos la primera etapa de contacto se forma a través de una instalación de contacto tubular.

40

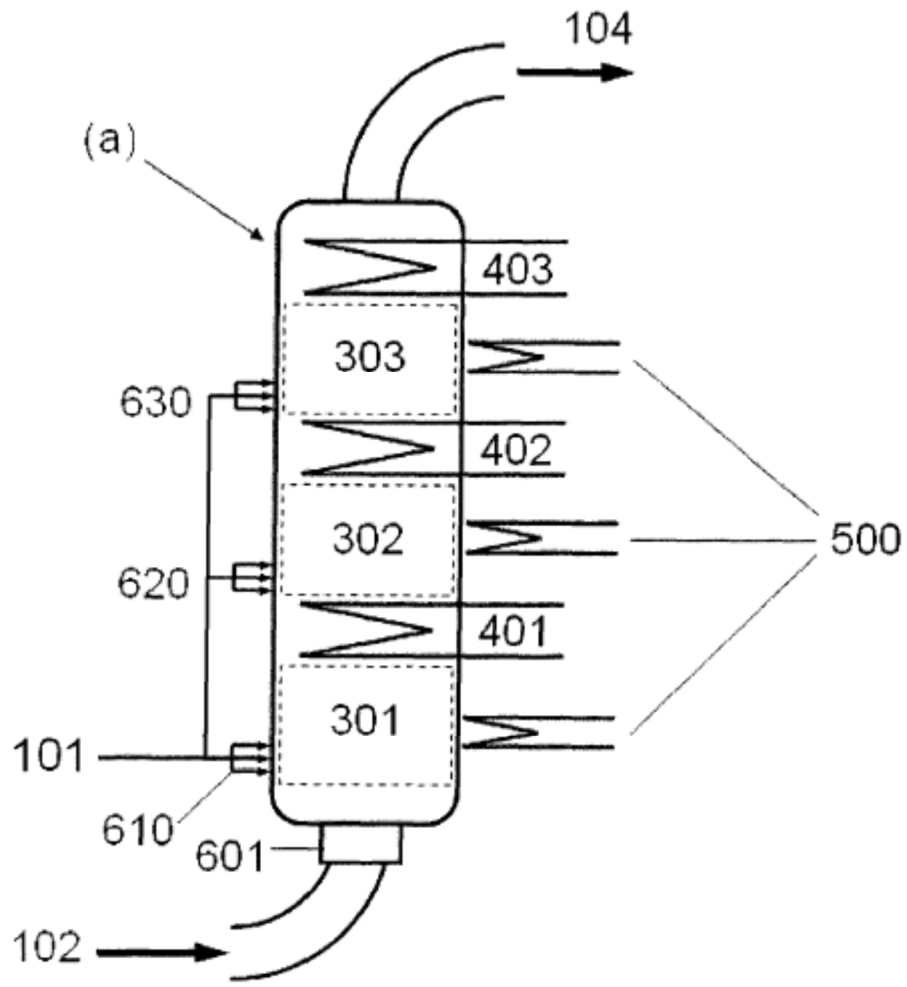


Fig. 2a

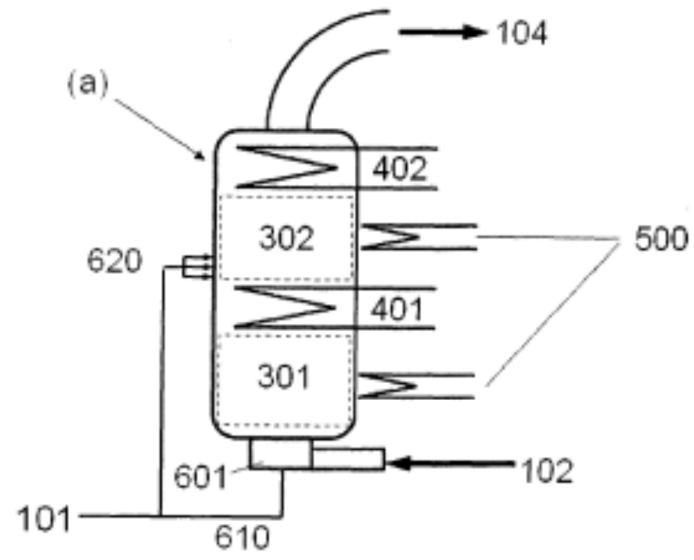


Fig. 2b

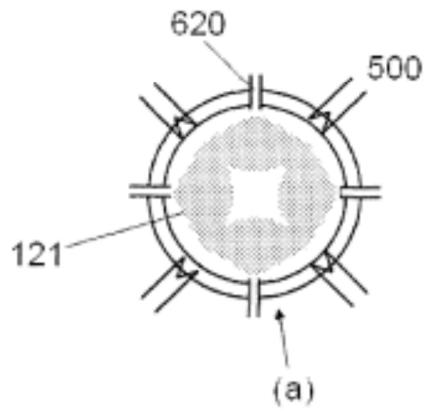


Fig. 3

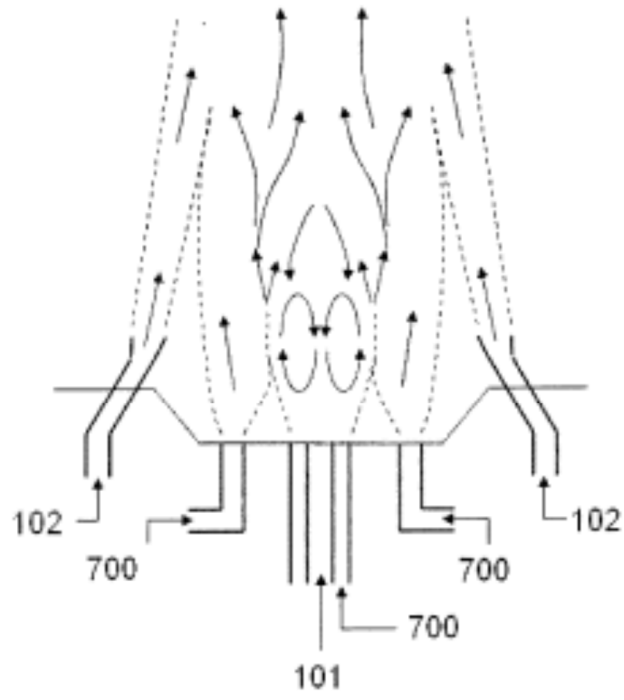


Fig. 4