

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 722 750**

51 Int. Cl.:

C01B 17/765 (2006.01)

C01B 17/76 (2006.01)

C01B 17/80 (2006.01)

C01B 17/775 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2015 PCT/EP2015/079809**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2016 WO16096867**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2015 E 15817787 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.02.2019 EP 3233723**

54 Título: **Procedimiento y planta para la producción energéticamente eficaz y mejorada de ácido sulfúrico**

30 Prioridad:

19.12.2014 DE 102014119216

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

16.08.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DAUM, KARL-HEINZ;
ERNST, PETER;
STORCH, HANNES y
SCHALK, WOLFRAM**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 722 750 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).

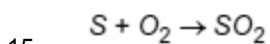
DESCRIPCIÓN

Procedimiento y planta para la producción energéticamente eficaz y mejorada de ácido sulfúrico

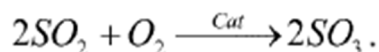
5 Esta invención se refiere a un procedimiento y una planta para la producción de ácido sulfúrico por oxidación catalítica de SO_2 a SO_3 y absorción posterior del SO_3 en ácido sulfúrico, en donde el SO_3 se introduce en un sistema de absorción, que consiste en una primera fase de absorción (absorbente primario), y es absorbido ahí en ácido sulfúrico concentrado, en donde el SO_3 no absorbido se suministra a una segunda fase de absorción (absorbente secundario) para la absorción adicional en ácido sulfúrico, y en donde el ácido sulfúrico se enfría después de pasar a través de las dos fases de absorción.

10 El ácido sulfúrico es un compuesto químico de azufre con la fórmula química H_2SO_4 . Es un líquido oleoso, muy viscoso e higroscópico, incoloro a temperatura ambiente, que es uno de los ácidos más fuertes y es sumamente corrosivo.

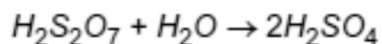
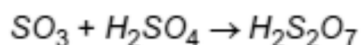
La sustancia de partida para la producción de ácido sulfúrico en su mayor parte es azufre elemental, que se obtiene en grandes cantidades durante la desulfurización o ablandamiento de gas natural y petróleo crudo, y se produce p.ej. por el procedimiento de Claus. El azufre así obtenido se quema con el oxígeno presente en el aire, con lo que se obtiene dióxido de azufre (SO_2):



Mediante una catálisis habitualmente heterogénea con un catalizador de vanadio, se produce después trióxido de azufre (SO_3) a partir del dióxido de azufre:



20 El trióxido de azufre así obtenido se convierte posteriormente en ácido sulfúrico (H_2SO_4) mediante la adición de agua (H_2O), dando como resultado de manera intermedia la formación de ácido disulfúrico ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$):



Este procedimiento no utiliza ácido sulfúrico al 100%, sino uno con H_2SO_4 al 98-99,6%, dependiendo de los parámetros del procedimiento y la ubicación del azeótropo. El resto es agua.

25 Una sustancia de partida adicional para la producción de ácido sulfúrico son los gases efluentes de la producción pirometalúrgica de metales no ferrosos (p.ej. cobre, cinc, níquel, plomo, molibdeno) a partir de menas sulfurosas. Los gases efluentes obtenidos contienen SO_2 , que después, como se describió anteriormente, es catalizado también a SO_3 y finalmente es convertido en ácido sulfúrico.

30 El documento CH 49 86 47 describe un aparato para la absorción de p.ej. SO_3 , que incluye asimismo dos fases de absorción diferentes, en donde una está diseñada como absorbente de Venturi y la otra como absorbente con líquido ebulente, pero sin relleno de lecho fijo. En esta configuración es ventajoso que pueda realizarse de tal modo que el sumidero del ácido sulfúrico en el extremo de salida del Venturi coincida con el sumidero del ácido sulfúrico en la parte inferior del absorbente de lecho fijo y por tanto exista un sumidero común. El ácido fluye entonces en la misma dirección de flujo que el gas SO_3 a ser absorbido.

35 Se conoce también un procedimiento similar del documento CH 54 72 31, que describe un absorbente intermedio para la absorción de SO_3 . Este absorbente intermedio consiste en un absorbente de Venturi y un espacio de sedimentación corriente abajo y un dispositivo separador para el ácido sulfúrico contenido aún en el gas.

40 El documento CH 57 8 86 describe un procedimiento para la absorción de SO_3 o humedad de medios gaseosos por medio de ácido sulfúrico, en donde la mayor parte de la absorción tiene lugar en una primera fase de absorción en un absorbente de Venturi dispuesto verticalmente en flujo co-corriente entre ácido sulfúrico inyectado y el medio gaseoso. Por encima del sumidero de ácido sulfúrico del absorbente de Venturi, está dispuesta una conexión a una segunda fase de absorción. La segunda fase de absorción es una torre dispuesta verticalmente provista de un lecho relleno, en la que la absorción se realiza en flujo contracorriente porque el medio gaseoso es guiado desde la parte inferior hasta la parte superior y el ácido sulfúrico es rociado sobre el relleno desde arriba y desde ahí se filtra hacia abajo.

45 En la producción industrial de ácido sulfúrico es de importancia económica considerable que todas las etapas individuales sean claramente exotérmicas, a saber, la oxidación (combustión) del azufre a SO_2 , la oxidación del SO_2

a SO_3 (conversión catalítica), la hidratación del SO_3 con agua (H_2O) a ácido sulfúrico (H_2SO_4), y su dilución a una concentración técnica de p.ej. 98,5% de H_2SO_4 . La energía liberada por estas reacciones químicas puede usarse para la producción de vapor a alta presión y/o vapor a baja presión, que puede utilizarse después para generar electricidad, para aplicaciones de otros procedimientos o para fines de calentamiento.

5 Tal recuperación de energía (también recuperación de calor) debe ser diseñada tan eficaz y completa como sea posible, a fin de convertir una cantidad óptima de la cantidad de calor disponible en vapor y maximizar así la rentabilidad económica de una planta de ácido sulfúrico. Una gran parte de la energía (aproximadamente 60-70%) está disponible en un nivel de temperatura suficientemente alto, y puede ser convertida directamente en vapor a alta presión por medio de intercambiadores de calor adecuados (hervidor de calor de desecho, economizador, supercalentador) de una manera conocida. Una parte más pequeña de la energía (aproximadamente 30-40%) está disponible en un nivel de temperatura más bajo y por lo tanto solo puede ser vapor a baja presión +++++, y esto solo de manera incompleta. Sin embargo, esta última recuperación de calor y la interconexión de la energía recuperada dentro de la planta conducen a un esfuerzo de control y regulación considerablemente aumentado. Además, los intercambiadores de calor para la recuperación de calor del ácido sulfúrico usados para la absorción son expuestos posiblemente a una fuerte corrosión en la producción de ácido sulfúrico, a saber, cuando la concentración del ácido sulfúrico no es mantenida de manera óptima (a 98,5-99,8% de H_2SO_4), y debido a la presencia de un exceso de agua cae por debajo de esta concentración óptima. Esta corrosión es cada vez más drástica cuanto más esté la concentración por debajo de la óptima.

20 El documento DE 10 2010 006 541 A1 describe asimismo un procedimiento para la producción de ácido sulfúrico con una atención particular en el enfriamiento del ácido. Cuando el ácido se extrae de un aparato de absorción de una planta de ácido sulfúrico, el ácido se bombea desde el tanque de bomba de ácido hasta un intercambiador de calor para su enfriamiento y se suministra de nuevo posteriormente al aparato de absorción, en donde, en el intercambiador de calor, el ácido calienta agua como medio de transporte del calor y la convierte al menos en parte en vapor. Se proporciona que el ácido es guiado en el lado del tubo del intercambiador de calor y el agua es guiada en el lado de la carcasa, y esta agua es convertida al menos en parte en vapor.

25 La patente de EE.UU. 4.996.038 describe un procedimiento y una planta para la recuperación de calor durante la producción de ácido sulfúrico. El trióxido de azufre es absorbido en ácido sulfúrico concentrado, caliente, con una concentración entre 98 y 101% y una temperatura mayor que 120 °C. La absorción se realiza en dos fases, una absorción primaria y una secundaria, en donde ambos aparatos están diseñados como torre de lecho relleno y el gas que contiene SO_3 en cada uno es guiado en flujo hacia arriba contracorriente hacia el ácido sulfúrico que es alimentado a cada lecho relleno desde arriba. El ácido caliente recogido de ambas fases de absorción, que fluye hacia fuera en la parte inferior, es suministrado después a un intercambiador de calor en el que se genera vapor a baja presión.

30 El documento DE 40 19 184 A1 describe un procedimiento para la fabricación de ácido sulfúrico por oxidación catalítica de gas dióxido de azufre húmedo. El gas de conversión húmedo es puesto en contacto con ácido sulfúrico en una fase de recuperación de calor para realizar la absorción y generar el calor de absorción. El gas húmedo, que tiene una relación molar de trióxido de azufre a vapor de agua de al menos 0,95, es introducido en la fase de recuperación de calor a una temperatura por encima del punto de rocío del gas. El ácido sulfúrico producido es introducido en la fase de absorción de recuperación de calor a una temperatura de al menos aproximadamente 170 °C y una concentración entre aproximadamente 98,5% y aproximadamente 99,5%. La corriente de ácido sulfúrico descargada de la fase de absorción está a una temperatura de al menos aproximadamente 190 °C y tiene una concentración entre aproximadamente 99% y aproximadamente 100%. El calor de absorción es recuperado de la corriente de ácido de absorción de descarga en forma útil por transferencia de calor a otro fluido en un intercambiador de calor.

35 La corriente de gas de salida de la fase de recuperación de calor es puesta en contacto con ácido sulfúrico en una fase de condensación para la absorción de trióxido de azufre residual y la condensación de vapor de ácido sulfúrico. El contacto líquido/gas en la fase de condensación se lleva a cabo antes de que el gas de salida sea emitido del procedimiento o bien oxidado catalíticamente para producir trióxido adicional.

40 Todos los procedimientos tienen en común que, en el caso de una fuga en un intercambiador de calor dentro del sistema de recuperación de calor, generalmente la planta debe ser detenida completamente. Además, el riesgo de que el agua como refrigerante se mezcle con el ácido sulfúrico como medio a ser enfriado implica riesgos considerables, con lo que se requiere una interrupción particularmente rápida de la fuga respectiva.

45 Durante el inicio y la detención de tales plantas con sistemas de recuperación del calor, pueden producirse estados inestables o transitorios, lo que hace recomendable iniciar la planta inicialmente de una manera convencional y activar la recuperación de calor solo después de la estabilización de la operación.

50 Cuando la planta de ácido sulfúrico es parte de un complejo de planta más grande, tal como por ejemplo tostación de menas o fundición de cobre con una producción de ácido sulfúrico, no es posible responder de manera flexible a los requisitos energéticos en otros usuarios dentro del complejo de la planta, ya que la configuración del intercambiador de calor respectivo define si se calienta exclusivamente agua, p.ej., agua de enfriamiento, o puede producirse vapor también.

Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento con el que se permitan ambos, que el calor se transmita de manera flexible al agua de enfriamiento (p.ej. durante el inicio) y/o que se genere vapor a baja presión, y éste en diferentes relaciones de cantidad. Además, la seguridad de la planta es aumentada de este modo, y el inicio y detención de la planta es facilitado al mismo tiempo.

5 Este objeto es solucionado por un procedimiento con las características de la reivindicación 1.

10 El ácido sulfúrico es producido por la oxidación catalítica de SO_2 a SO_3 y la absorción posterior del SO_3 en ácido sulfúrico. El SO_3 es absorbido en ácido sulfúrico concentrado en una primera fase de absorción, el llamado absorbente primario, en flujo co-corriente. Debido a la presión parcial del SO_3 por encima del ácido sulfúrico concentrado caliente, una cantidad correspondiente de SO_3 permanece en estado gaseoso. Para la absorción adicional en ácido sulfúrico más frío, el SO_3 no absorbido por esta razón es suministrado a una segunda fase de absorción, diseñada para flujo contracorriente, en el llamado absorbente secundario.

El gas que contiene SO_3 se hace pasar a través del absorbente primario y después a través del absorbente secundario.

15 Después de pasar a través de las dos fases de absorción, el ácido sulfúrico es recogido y enfriado. Preferiblemente, el ácido sulfúrico es alimentado al absorbente primario y/o secundario desde arriba. Preferiblemente, el ácido sulfúrico es recogido de manera central.

20 Más preferiblemente, la recogida central tiene lugar en el sumidero de uno de los dos absorbentes, o ambos absorbentes presentan un sumidero común. En tal realización, el uso de dos intercambiadores de calor paralelos es particularmente importante, dado que no está presente ninguna otra manera de regular la temperatura, a diferencia de en un procedimiento con dos circuitos de ácido independientes o un procedimiento en donde el ácido de un sumidero es dirigido a la alimentación de ácido del otro absorbente, no hay otra manera de controlar la temperatura. Solo dos intercambiadores de calor paralelos pueden evitar de manera fiable un calentamiento del sistema entero y los riesgos asociados con dichas alteraciones en los casos de problemas con uno de los dos intercambiadores de calor.

25 El enfriamiento del ácido sulfúrico calentado circulado según la invención se realiza en dos intercambiadores de calor conectados en paralelo, en donde uno de los al menos dos intercambiadores de calor está diseñado como evaporador y es enfriado con agua de alimentación de hervidor, y el otro intercambiador de calor conectado en paralelo es enfriado con agua de enfriamiento, es decir, como enfriador de ácido puro. Por tanto, parte del ácido sulfúrico puede ser enfriado por medio de la producción de vapor a baja presión, mientras que otra parte es enfriada con agua de enfriamiento y por tanto solo calienta el agua.

30 Cuando la planta se hace funcionar en el modo de recuperación de calor pretendido, el ácido sulfúrico concentrado entero recogido se hace pasar a través del evaporador y por tanto la generación de vapor es maximizada. Durante el inicio y la detención de la planta, es decir, en el modo de enfriamiento, este ácido sulfúrico a ser enfriado será alimentado preferiblemente de manera completa al enfriador de ácido y por tanto el calor será transferido al agua de enfriamiento.

35 Dependiendo de los requisitos de operación, el ácido sulfúrico concentrado también puede ser dividido entre los dos intercambiadores de calor en una relación arbitraria de 0 a 100% y por tanto, p.ej., la producción de vapor puede ser adaptada, a fin de satisfacer demandas de extracción más bajas temporalmente posibles.

40 La división del ácido sulfúrico se realiza preferiblemente de tal modo que una primera parte A del ácido sulfúrico de concentración más alta entre 0 y 100% en peso, preferiblemente 1 a 100% en peso en base a la corriente entera de ácido sulfúrico hecho pasar a través de los al menos dos intercambiadores de calor, es introducida en el intercambiador de calor (evaporador) operado por vapor/agua, y una segunda parte B es introducida en el intercambiador de calor enfriado con agua de enfriamiento. Preferiblemente, la parte A está entre 50 y 100% en peso y la parte B está de manera correspondiente entre 0 y 50% en base a la corriente entera de ácido sulfúrico guiado a través de los al menos dos intercambiadores de calor.

45 En una realización preferida de la invención, la adición de ácido sulfúrico a la cabeza del absorbente secundario es extraída del circuito del absorbente final. La cantidad de este H_2SO_4 al 98,5% es mantenida preferiblemente siempre constante, independientemente de la carga de la planta y el modo de operación, es decir, el modo de recuperación de calor o el modo de enfriamiento del ácido.

50 En una realización preferida adicional de la invención, la adición de ácido sulfúrico es guiada desde la primera fase de absorción hasta la segunda fase de absorción. Esto tiene la ventaja de que el sistema de absorción intermedio entero se hace más independiente de la operación del absorbente final.

55 Según la invención, el ácido sulfúrico es guiado en flujo co-corriente en el absorbente primario, lo que tiene la ventaja de que este aparato puede ser diseñado entonces como de tipo Venturi o como tubo vacío, y por tanto puede ser fabricado de manera muy económica. Además, la absorción se lleva a cabo en flujo contracorriente en el absorbente secundario. Esto tiene la ventaja de que prácticamente no puede producirse un escape de SO_3 al final del absorbente

secundario.

5 El primer absorbente que es guiado en flujo co-corriente tiene la ventaja de que puede realizarse un diseño más compacto, por lo que los costes de inversión se reducen significativamente. Sin embargo, una desventaja es que tiene que ser absorbida una cantidad más grande de SO₃ en el segundo absorbente, pero esto es compensado por los menores costes de inversión.

10 Además, una mezcla del sumidero del segundo absorbente en la alimentación para ácido sulfúrico del primer absorbente ya es en principio desventajosa, dado que los fallos de operación del segundo absorbente se transfieren al primer absorbente, con lo que la absorción p.ej. ya no se está ejecutando en el intervalo de temperaturas óptimo. Además, como consecuencia de la menor tasa de absorción del primer absorbente debido al modo co-corriente, el segundo absorbente tiene que ser diseñado más grande. Además, una mezcla del ácido sulfúrico que se recicla desde el sumidero del segundo absorbente a la alimentación de ácido sulfúrico del primer absorbente ya no es posible, pero se necesita un sumidero común o una guía desde un sumidero hasta el otro, dado que de lo contrario la corriente más grande del segundo absorbente afectaría demasiado a la absorción en el primer absorbente. Por razones de seguridad, sin embargo, esto solo es posible con dos intercambiadores de calor paralelos. Incluso el inicio y detención de la planta solo es posible con dos intercambiadores de calor paralelos, debido a la gran flexibilidad con respecto a la capacidad total de los dos intercambiadores de calor.

15 Durante la absorción de SO₃ la concentración del ácido sulfúrico que fluye hacia fuera de los dos absorbentes es aumentada hasta >99,0% en peso, preferiblemente hasta 99,2-99,8% en peso de H₂SO₄. Añadiendo una cantidad adecuada de agua de proceso al ácido circulante, la concentración es adaptada de nuevo, de tal modo que la misma está de nuevo en el intervalo óptimo para la alimentación a las partes superiores de las torres de absorción.

20 En una realización particularmente preferida de la invención, el ácido sulfúrico se ajusta a una concentración de ácido sulfúrico entre 98,0 y 99,4% en peso, preferiblemente \geq 98,5% en peso, mezclando agua solo después de pasar a través de los dos intercambiadores de calor conectados en paralelo. Esto tiene la ventaja de que los intercambiadores de calor en sí son operados ambos con una concentración de ácido sulfúrico muy alta, preferiblemente mayor que 98,5% en peso, de manera particularmente preferible mayor que 99,0% en peso, a la que la corrosividad del ácido sulfúrico se reduce claramente.

25 En una realización particularmente preferida de la invención, el ácido sulfúrico tiene una temperatura de salida entre 150 y 210 °C después de pasar a través del intercambiador de calor evaporador en el modo de recuperación de calor. A esta temperatura de entrada, y cuando se mantiene la concentración de ácido óptima de vuelta al absorbente primario, los conductos de las tuberías, las bombas y los intercambiadores de calor evaporadores pueden ser operados sin riesgo de corrosión. Lo mismo sucede en el modo de enfriamiento, en donde el ácido sulfúrico tiene una temperatura de salida fuera del enfriador de 60-90 °C.

30 La temperatura del ácido sulfúrico en el flujo de salida de los dos absorbentes (=entrada a los intercambiadores de calor) está entre 180 y 230 °C según la invención. A estas temperaturas, y cuando se mantiene la concentración de ácido óptima, el enfriador de evaporación puede ser fabricado con acero inoxidable de grado inferior, sin la protección frente a la corrosión anódica usada habitualmente en la industria para tal aplicación.

35 La invención también comprende además una planta para llevar a cabo el procedimiento según la invención con las características de la reivindicación 7.

40 Tal planta comprende un absorbente primario en el que SO₃ gaseoso y ácido sulfúrico concentrado son guiados en flujo co-corriente, a fin de absorber SO₃ en el ácido sulfúrico. Además, tal planta comprende también un absorbente secundario, guiado en flujo contracorriente, al que el SO₃ no absorbido en el absorbente primario es suministrado para una absorción adicional en ácido sulfúrico. Este suministro puede realizarse en la forma de un conducto o por un acoplamiento directo de los dos absorbentes mediante una pieza de conexión, en particular también con un sumidero común. Además, tal planta comprende un conducto de recirculación para recircular el ácido sulfúrico, en donde el ácido sulfúrico que ha pasado a través de ambos absorbentes es recirculado a la entrada de uno de los dos absorbentes.

45 En tal conducto de recirculación están provistos dos intercambiadores de calor conectados en paralelo según la invención, uno de los cuales es enfriado con agua de evaporación y el otro es enfriado con agua de enfriamiento. Esto proporciona flexibilidad cuando una parte del ácido sulfúrico a ser enfriado es distribuida entre los dos intercambiadores de calor, y por tanto la operación puede reaccionar a las demandas de vapor y agua calentada. En el caso de una fuga en uno de los dos intercambiadores de calor, la corriente completa a ser enfriada puede ser redirigida inmediatamente al otro intercambiador de calor respectivo, con lo que ya no es necesaria una detención de la planta entera.

50 Según la invención, el absorbente primario y/o el secundario está diseñado como absorbente de lecho fijo. Una configuración en la que el absorbente secundario está diseñado como absorbente de lecho fijo tiene la ventaja de que la presión parcial del trióxido de azufre no absorbido en la salida del absorbente secundario a 80 °C es menos que 0,038 Pa ($3,8 \cdot 10^{-7}$ bar) (a 220 °C: = 230 Pa ($2,3 \cdot 10^{-3}$ bar)). En comparación con la presión parcial de entrada del gas

en el absorbente primario, que típicamente es aproximadamente 10-20 kPa (0,1-0,2 bar) a aproximadamente 200 °C, tiene lugar aquí por tanto una absorción más eficaz del SO₃ con una cantidad relativamente pequeña de ácido. Con un diseño optimizado tanto del absorbente primario como del secundario, la cantidad de ácido alimentado al absorbente secundario puede ser limitada a 1,5-10 m³/m²/h, preferiblemente a 2-6 m³/m²/h.

- 5 El uso de un absorbente de lecho fijo como absorbente primario es recomendable en particular cuando deben ser absorbidas cantidades muy grandes de gas y por tanto de trióxido de azufre, ya que otros tipos de absorbente, tal como un absorbente de Venturi, pierden eficacia cuando se supera una cierta producción. Para asegurar no obstante una capacidad de absorción suficiente, la velocidad del gas o la producción de ácido sulfúrico líquido como absorbente tendría por lo tanto que ser aumentada, o tendrían que disponerse en paralelo varios de tales absorbentes, lo que a su vez conduce a una pérdida de presión más alta, y como resultado, costes de inversión y operación aumentados.

10 Cuando se usan absorbentes de lecho fijo, en particular como absorbentes primarios, es recomendable el uso de Intalox™ grande o un relleno estructurado de material cerámico, en donde este último permite velocidades gaseosas más altas y por tanto tasas de absorción específica más altas.

- 15 Según la invención, el primario puede diseñarse como un absorbente de Venturi. En particular, en el caso de un rendimiento de tamaño medio de la planta de típicamente 3.000 t/d de producción de H₂SO₄, aquí es posible absorber una gran parte del SO₃ ya en el absorbente primario con solo poca pérdida de presión.

Lo que se prefiere sobre todo es la combinación con un absorbente de Venturi como absorbente primario y un absorbente secundario diseñado como absorbente de lecho fijo.

- 20 En un aspecto preferido de la invención, el absorbente primario y secundario tienen un sumidero común y/o un tanque de bomba común, lo que significa que el ácido sulfúrico usado como absorbente se acumula en una zona presente en la parte inferior de los dos absorbentes, y dependiendo del diseño, en un tubo que conecta las partes inferiores de los dos absorbentes.

- 25 De manera particularmente ventajosa, el sumidero común también forma el tanque de bomba de ese ácido sulfúrico que es transferido posteriormente a los intercambiadores de calor conectados en paralelo. Esto ofrece la ventaja de que el número de las bombas de recirculación, tanques de bomba y conductos usados se reduce claramente, lo que no solo disminuye los costes de inversión y de operación, sino que reduce también el número de piezas susceptibles a fugas en la planta, por lo que la seguridad es aumentada. Además, el sumidero común ofrece la ventaja de que se producen menos pérdidas de calor aquí, lo que es la razón de que la recuperación de calor sea más eficaz. En particular, en combinación con la recuperación de calor según la invención por medio de dos intercambiadores de calor conectados en paralelo, el sumidero común es recomendable, ya que puede asegurarse así que mediante una distribución adecuada a los dos intercambiadores de calor, también durante el inicio de la planta o en una operación de carga parcial, pueden ajustarse unas condiciones óptimas en cualquier punto del procedimiento.

- 30 Sin embargo, no solo es posible usar bombas de ácido clásicas como bombas de tipo sumergido, sino que, en particular en plantas con capacidad más pequeña, puede usarse una bomba de circulación operada magnéticamente acoplada directamente, en cuyo caso el tanque de bomba independiente también puede ser omitido entonces.

- 35 Además, en particular en el uso de un sumidero común, es recomendable una configuración según la invención, en la que todos los conductos, intercambiadores de calor y otros componentes de planta están dispuestos por encima del sumidero, con lo que, cuando se detiene la planta, el ácido sulfúrico contenido fluye de vuelta hacia el sumidero o el tanque de bomba y las partes de la planta que posiblemente tienen fugas son drenadas por tanto por sí mismas. Esto también aumenta claramente la seguridad de la planta.

Además, se encontró que se prefiere disponer al menos un dispositivo de mezcla para la adición de agua de proceso en las tuberías de recirculación, con la que la concentración de ácido sulfúrico aumentada por la absorción de SO₃ puede ser ajustada de nuevo al intervalo de concentraciones de alimentación óptimo entre 98,5 y 99,4% en peso de H₂SO₄, que es particularmente adecuado para la absorción.

- 45 De manera particularmente preferible, se dispone al menos un dispositivo de mezcla en la dirección de flujo corriente abajo de los dos intercambiadores de calor, con lo que el ácido sulfúrico pasa por los intercambiadores de calor aún en su concentración aumentada por encima de 99,2-99,8% en peso de H₂SO₄. Esto tiene la ventaja de que los intercambiadores de calor susceptibles a fugas y particularmente en riesgo en términos de seguridad debido al uso de agua como refrigerante solo son alimentados por ácido sulfúrico, que debido a su concentración muy alta tiene una corrosividad baja, considerablemente inferior a 0,1 mm/año.

50 Pueden extraerse características adicionales, ventajas y aplicaciones posibles de la invención a partir de la siguiente descripción de los dibujos y las realizaciones ilustrativas.

En los dibujos:

- 55 La Fig. 1 muestra la planta según la invención con dos dispositivos de mezcla de agua de proceso para la adición de agua de proceso,

La Fig. 2 muestra la planta según la invención con adición directa de ácido del primer al segundo absorbente,

La Fig. 3 muestra la planta según la invención con un único dispositivo de mezcla de agua de proceso,

La Fig. 4 muestra la planta según la invención con el absorbente primario diseñado como absorbente de lecho relleno, y

5 La Fig. 5 muestra la planta según la invención en la planta de ácido sulfúrico entera, es decir, con representación de la torre de secado y absorbente final y sus circuitos de ácido.

La Fig. 1 muestra la configuración según la invención. Por medio del conducto 1, se alimenta trióxido de azufre gaseoso al absorbente 42 primario diseñado como absorbente de Venturi. Por medio del conducto 3, se añade asimismo el ácido sulfúrico absorbente en la cabeza del absorbente 42 primario, con lo que pasan conjuntamente SO₃ y ácido sulfúrico a través del absorbente 42 primario. Por medio de la conexión 61, el ácido sulfúrico concentrado por la absorción fluye hacia el sumidero 62 del absorbente 41 secundario junto con el gas.

Ventajosamente, el absorbente 41 secundario está diseñado como absorbente de lecho fijo. El SO₃ gaseoso introducido por medio de la conexión 61 escapa hacia arriba y es absorbido de manera virtualmente completa en el absorbente 41 secundario. El SO₂ restante se extrae por medio del conducto 2 junto con gases inertes. Por medio del conducto 11, se introduce adicionalmente ácido sulfúrico en la cabeza del absorbente 41 secundario. El mismo se filtra hacia abajo en el absorbente 41 secundario diseñado preferiblemente como reactor de lecho fijo, con lo que aquí el SO₃ y el H₂SO₄ son guiados en flujo contracorriente.

Por medio del conducto 10, el ácido originado desde el sumidero 62, que está compuesto del ácido descargado en el absorbente 42 primario y el ácido descargado en el absorbente 41 secundario, puede ser descargado en el tanque 46 de bomba común. Desde este tanque 46 de bomba común, el ácido sulfúrico es suministrado por medio de la bomba 45 por medio del conducto 9 a dos intercambiadores 43 y 44 de calor conectados en paralelo.

El suministro de agua de alimentación de hervidor al intercambiador 43 de calor se realiza desde el tambor 57 de vapor por medio de la bomba 58 de circulación y el conducto 30 al intercambiador 43 de calor evaporador enfriado con agua/vapor, con el conducto de salida para la mezcla 31 de vapor/agua de vuelta a un tambor 57 de vapor en el que el vapor es separado del agua. El vapor producido de este modo es exportado de la planta por medio del conducto 32.

Se suministra agua de alimentación de hervidor fresca al tambor 57 de vapor por medio del conducto 29. Por medio del conducto 7, el ácido sulfúrico enfriado puede ser extraído entonces del intercambiador 43 de calor.

Desde el conducto 7, el ácido enfriado es entregado por medio del conducto 5 a un dispositivo 49 de mezcla, en el que por medio del conducto 12 y la válvula 52 de control de flujo contenida en el mismo, se mezcla agua de proceso con el ácido, a fin de ajustar la concentración del ácido a un intervalo entre 98,0 y 99,4% en peso. Por medio del conducto 3, el ácido diluido de esta manera vuelve entonces al absorbente 42 primario.

Por medio del conducto 6 y la válvula 59 de control, partes del ácido enfriado pueden ser suministradas al intercambiador 47 de calor adicional por medio del conducto 19 o al intercambiador 48 de calor por medio del conducto 20. El ácido enfriado que sale del intercambiador 47 de calor es descargado por medio del conducto 21. El ácido enfriado que sale del intercambiador 48 de calor es descargado por medio del conducto 22. El ácido de los conductos 21 y 22 es combinado y descargado como producto por medio del conducto 23.

Alternativamente o paralelo al enfriamiento del ácido circulante en el intercambiador 43 de calor, el ácido circulante a ser enfriado puede ser alimentado por medio del conducto 17 a un segundo intercambiador 44 de calor enfriado con agua de enfriamiento con una válvula 56 de detención o de control de flujo provista en el mismo. Este intercambiador 44 de calor incluye un conducto 101 de alimentación correspondiente y un conducto 102 de salida para el agua usada como refrigerante. Por medio del conducto 16, el ácido enfriado es extraído.

Por medio del conducto 15, partes del ácido caliente llegan a un dispositivo 50 de mezcla. En este dispositivo 50 de mezcla, se añade agua de proceso al ácido por medio del conducto 13 y la válvula 51 de control de flujo provista en el mismo, con lo que la concentración del ácido se ajusta a valores entre 98,0 y 99,4%. El ácido diluido de esta manera es extraído entonces por medio del conducto 14.

Los conductos 9, 8, 7, 5, 4 y 3 forman por tanto una línea de recirculación en el modo de recuperación de calor, y los conductos 9, 17, 16, 15, 14 y 3 forman una línea de recirculación en el modo de enfriamiento.

Por medio del conducto 27, el intercambiador 47 de calor es enfriado con agua que se origina del conducto 26, que es extraída por medio del conducto 28. Este agua es preferiblemente agua desmineralizada, que se utiliza finalmente para generación de vapor. Por medio del conducto 28, este agua es suministrada preferiblemente a un desaireador de agua térmico no ilustrado. En el modo de recuperación de calor, la energía transmitida en el intercambiador 47 de calor se recoge finalmente como producción de vapor aumentada para vapor de alta y baja presión.

Como medio de intercambio de calor, se usa ácido sulfúrico del circuito de la torre de secado en el intercambiador 48

de calor. El mismo es introducido por medio del conducto 24 y alimentado al receptor 46 de bomba por medio del conducto 25, por lo que en el modo de recuperación de calor, las pérdidas de calor debidas al ácido caliente que fluye hacia fuera por medio del conducto 6 son minimizadas, y por tanto se consigue un aumento en la cantidad de vapor a baja presión.

5 El ácido sulfúrico circulante para la absorción primaria puede ser enfriado completamente o en parte en cada uno de los intercambiadores 43 o 44 de calor. Para distribuir el ácido en los dos intercambiadores de calor, están provistas válvulas 54 y 53 o 56 y 55 de detención o control respectivamente antes y después de estos intercambiadores de calor. La adaptación a las demandas respectivas, tales como p.ej. exportación reducida de vapor a baja presión, puede realizarse durante la operación.

10 En el modo de enfriamiento de ácido puro, una parte del ácido circulante se extrae por medio del conducto 18 por medio de la válvula 60 de control y es descargada como producto.

La Fig. 2 muestra asimismo una configuración según la invención. Sin embargo, se ramifica aquí un conducto 11a desde el conducto 3, que asimismo alimenta ácido sulfúrico como absorbente al absorbente 41 secundario, con lo que la corriente 11 de ácido sulfúrico fresco puede ser reducida o ser ajustada enteramente a cero.

15 Esto ofrece la ventaja de que en tal configuración el suministro de ácido sulfúrico desde el circuito absorbente final puede ser evitado, y por tanto tiene lugar un desacoplamiento de la absorción intermedia y final.

La Fig. 3 muestra además una configuración de la planta según la invención en la que se usa un único dispositivo 49 de mezcla de agua de proceso. Desde ambos, el primer intercambiador 43 de calor operado como evaporador el ácido sulfúrico enfriado de manera correspondiente es suministrado por medio del conducto 7 y la válvula 53 de control de flujo contenida en el mismo así como el ácido sulfúrico del segundo intercambiador 44 de calor operado con agua de enfriamiento es suministrado por medio del conducto 14 al único dispositivo 49 de mezcla, desde el que el ácido sulfúrico diluido de manera correspondiente es introducido directamente en el absorbente 42 primario por medio del conducto 3. El agua de proceso requerida es suministrada al dispositivo 49 de mezcla de agua de proceso por medio del conducto 12 y la válvula 52 de control.

20 La Fig. 4 muestra el diseño del absorbente 42 primario como absorbente de lecho relleno, en donde el modo de función es básicamente idéntico a la representación de la Fig. 3. El ácido recogido de las salidas de los absorbentes primario y secundario puede ser recogido tanto en el sumidero 63 del absorbente primario como en el sumidero 62 del absorbente secundario. El flujo de salida por medio del conducto 10 al tanque 46 de bomba puede ser realizado tanto desde el sumidero 63 y de una manera no mostrada aquí, como desde el sumidero 62. El canal 61 sirve como equalizador de nivel. Esto permite una adaptación óptima del tanque 46 de bomba para restricciones posiblemente existentes con respecto a condiciones de espacio.

25 La Fig. 5 muestra finalmente el procedimiento según la invención en una configuración particular en conexión con el procedimiento de la planta de ácido entera, en donde el gas que entra en la torre 72 de secado no debe exceder de un contenido de agua/humedad particular. Por medio del conducto 1, el SO_3 a ser absorbido se introduce en el absorbente 42 primario, donde es absorbido por el ácido sulfúrico suministrado por medio del conducto 3. Por medio de un conducto 61 de gas, una mezcla de gas y ácido sulfúrico es guiada al sumidero 62 del absorbente 41 secundario. Por medio del conducto 11, este absorbente secundario es suministrado con ácido sulfúrico del circuito del absorbente 71 final.

30 Por medio del conducto 81, el SO_2 residual convertido en SO_3 en la segunda fase catalítica es suministrado al absorbente 71 final diseñado como absorbente de lecho relleno, y absorbido ahí en ácido sulfúrico. Los gases inertes contenidos escapan del absorbente 71 final a un cañón de chimenea por medio del conducto 82.

35 Por medio del conducto 79, aire ambiental o gas de proceso que contiene SO_2 es guiado a una torre 72 de secado diseñada como un absorbente relleno y sale de la misma por medio del conducto 80 al ventilador 100 que transporta el gas a través de la planta entera. La humedad contenida en esta corriente de gas del conducto 79 es absorbida en ácido sulfúrico circulante.

40 Por medio del conducto 21, la producción del sistema absorbente intermedio, que consiste en el absorbente 42 primario y el absorbente 41 secundario, llega a un tanque 76 de bomba del circuito de ácido común para el absorbente 71 final y la torre 72 de secado. Por medio del conducto 98 el ácido concentrado que fluye hacia fuera desde el absorbente 71 final y por medio del conducto 99 el ácido diluido que fluye hacia fuera de la torre 72 de secado son alimentados también al tanque 76 de bomba. La mezcla de estas dos corrientes de ácido en el conducto 97 aún tiene una concentración que está por encima de 98,5% en peso, y por lo tanto debe ser llevada de nuevo a la concentración requerida por medio de una adición de agua de proceso.

45 Para este fin, el ácido del tanque 76 de bomba se alimenta a un enfriador 73 de ácido por medio de la bomba 77 por medio del conducto 97, y después de enfriarse entra en un dispositivo 75 de mezcla de agua de proceso por medio del conducto 93, dispositivo de mezcla en el que la concentración de ácido se ajusta a 98,5% en peso de H_2SO_4 . Para este fin, se suministra agua de proceso al dispositivo 75 de mezcla de agua de proceso por medio del conducto 66

ES 2 722 750 T3

con la válvula 78 de control.

Aquí también, la concentración de ácido aumentada a la que el enfriador 73 de ácido es expuesto tiene un efecto ventajoso sobre el comportamiento de corrosión del enfriador 73, así como de la bomba 77 y los conductos de ácido conectados 93, 26, 27 y 12.

- 5 Preferiblemente se introduce agua desmineralizada para generación de vapor en la planta por medio del conducto 64, y es dividida en las corrientes del conducto 65 y el conducto 66. Por medio del conducto 65, esta agua fría fluye al enfriador 73 de ácido, donde absorbe energía del enfriamiento del ácido. Por medio del conducto 26, el agua calentada de esta manera se introduce después en el intercambiador 47 de calor para un calentamiento adicional.

- 10 El ácido del conducto 92, que sale de un dispositivo 75 de mezcla de agua de proceso, es dividido en tres corrientes 90, 91 y 94 parciales. Una corriente parcial es guiada a la cabeza del absorbente 71 final por medio del conducto 90, otra corriente parcial es guiada a la cabeza de la torre 72 de secado por medio del conducto 91, y por medio del conducto 94 una tercera corriente parcial es guiada como producción con el conducto 95 y como flujo cruzado al absorbente secundario con el conducto 11.

- 15 El ácido producido en el absorbente primario y secundario es suministrado al circuito del absorbente final y la torre de secado por medio del conducto 21 y combinado con el ácido formado en el sistema del absorbente final y la torre de secado, y finalmente por medio del conducto 95 es introducido conjuntamente en un enfriador 74 de producto como ácido producto de exportación de la planta. Después de enfriarse por medio de agua de enfriamiento, el ácido producto es exportado de la planta por medio del conducto 96. El agua de enfriamiento entra en el enfriador 74 de producto por medio del conducto 103 y sale del enfriador por medio del conducto 104.

Lista de números de referencia

1-2	conducto
3-32	conducto
41	absorbente secundario
42	absorbente primario
43	intercambiador de calor operado con vapor/agua
44	intercambiador de calor operado con agua de enfriamiento
45	bomba
46	tanque de bomba
47	intercambiador de calor
48	intercambiador de calor
49	dispositivo de mezcla de agua de proceso
50	dispositivo de mezcla de agua de proceso
51-52	válvula de control de flujo
53-56	válvula de control de flujo
57	tambor de vapor
58	bomba
61	conexión
62	sumidero
64-66	conducto
71	absorbente final
72	torre de secado
73-74	intercambiador de calor
75	dispositivo de mezcla de agua de proceso
78	válvula de control de flujo
76	tanque de bomba
77	bomba
79-82	conducto
90-99	conducto
100	ventilador
101-104	conducto

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir ácido sulfúrico por oxidación catalítica de SO₂ a SO₃ y absorción posterior del SO₃ en ácido sulfúrico,
- 5 en donde el SO₃ es introducido en una primera fase de absorción (absorbente primario) y absorbido ahí al menos en parte en ácido sulfúrico concentrado,
- en donde el SO₃ no absorbido en la primera fase de absorción es suministrado a una segunda fase de absorción (absorbente secundario) para la absorción adicional en ácido sulfúrico concentrado, y
- en donde el ácido sulfúrico es enfriado después de pasar a través de las dos fases de absorción,
- 10 en donde el enfriamiento del ácido sulfúrico se realiza en al menos dos intercambiadores de calor conectados en paralelo,
- en donde uno de los al menos dos intercambiadores de calor es operado como evaporador parcial y es enfriado con agua de alimentación de hervidor/vapor y el otro es enfriado con agua de enfriamiento y operado como enfriador de ácido puro,
- 15 en donde el ácido sulfúrico efluyente es guiado desde la primera fase de absorción hasta el sumidero de la segunda fase de absorción, o que el ácido sulfúrico efluyente es guiado desde la segunda fase de absorción hasta el sumidero de la primera fase de absorción, o que el ácido sulfúrico corre hacia un sumidero común y/o un tanque de bomba común de los dos absorbentes,
- caracterizado por que** en el absorbente primario el ácido sulfúrico es guiado en flujo co-corriente hacia el gas que contiene SO₃ y
- 20 por que en el segundo absorbente el ácido sulfúrico es guiado en flujo contracorriente hacia el gas que contiene SO₃.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** en el intercambiador de calor enfriado con agua de alimentación de hervidor/vapor una primera parte (A) de 0-100 % de la cantidad de calor entera es enfriada, y en el intercambiador de calor enfriado con agua de enfriamiento una segunda parte (B) restante de 100-0 % es enfriada.
- 25 3. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la concentración del ácido sulfúrico después de enfriarse en los dos intercambiadores de calor dispuestos en paralelo se ajusta a un valor entre 98,0 y 99,4% en peso, preferiblemente entre 98,5 y 99,2% en peso, mezclando agua de proceso.
4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la concentración del ácido sulfúrico que es alimentado al absorbente primario es más alta que la concentración del ácido sulfúrico que es alimentado al absorbente secundario.
- 30 5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la temperatura de salida del ácido sulfúrico corriente abajo del intercambiador de calor enfriado con agua de enfriamiento está entre 60 y 90 °C, preferiblemente entre 70 y 80°C.
6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la temperatura de salida del ácido sulfúrico corriente abajo del intercambiador de calor enfriado con agua de alimentación de hervidor/vapor está entre 150 y 230 °C, preferiblemente entre 180 y 210 °C.
- 35 7. Una planta para producir ácido sulfúrico por oxidación catalítica de SO₂ a SO₃ y absorción posterior del SO₃ en ácido sulfúrico, que comprende
- un absorbente (42) primario al que se suministran SO₃ gaseoso y ácido sulfúrico concentrado, a fin de absorber SO₃ en el ácido sulfúrico,
- 40 un absorbente (41) secundario al que se suministra el SO₃ no absorbido en el absorbente (42) primario para la absorción adicional en ácido sulfúrico,
- y al menos un conducto (10, 9, 3) de recirculación para recircular el ácido sulfúrico desde un sumidero (62, 63) de los dos absorbentes (41, 42) hacia la cabeza del absorbente (42) primario,
- 45 al menos dos intercambiadores (43, 44) de calor conectados en paralelo en el al menos un conducto (10, 9, 3) de recirculación, uno de los cuales está diseñado para enfriar con agua (43) de alimentación de hervidor/vapor y el otro está diseñado para enfriar con agua (44) de enfriamiento y mediante una conexión (61) que conecta los sumideros (62, 63) del absorbente (42, 41) primario y el secundario o un sumidero (62) común y/o un tanque (46) de bomba común del absorbente (42) primario y el absorbente (41) secundario,
- caracterizada por que** el absorbente primario está diseñado para guiar el ácido sulfúrico en flujo co-corriente hacia

el gas que contiene SO₃ y

por que el segundo absorbente está diseñado para guiar el ácido sulfúrico en flujo contracorriente hacia el gas que contiene SO₃.

5 8. La planta según la reivindicación 7, **caracterizada por que** el absorbente (42) primario y/o el absorbente (41) secundario está(n) diseñado(s) como absorbente(s) de lecho fijo.

9. La planta según la reivindicación 7, **caracterizada por que** el absorbente (42) primario y/o el absorbente (41) secundario está(n) diseñado(s) como absorbente(s) de Venturi.

10 10. La planta según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizada por que** en el al menos un circuito (10, 9, 5 o 10, 9, 14) de recirculación está dispuesto al menos un dispositivo (49, 50) de mezcla de agua de proceso para la adición de agua.

11. La planta según la reivindicación 10, **caracterizada por que** el al menos un dispositivo (49, 50) de mezcla de agua de proceso está dispuesto en dirección de flujo corriente abajo de los dos intercambiadores (43, 44) de calor.

15 12. La planta según la reivindicación 10 o 11, **caracterizada por que** al menos un conducto (11a) se ramifica después del al menos un dispositivo (49, 50) de mezcla de agua de proceso, a través del que se hace pasar el ácido sulfúrico en el absorbente (41) secundario directamente.

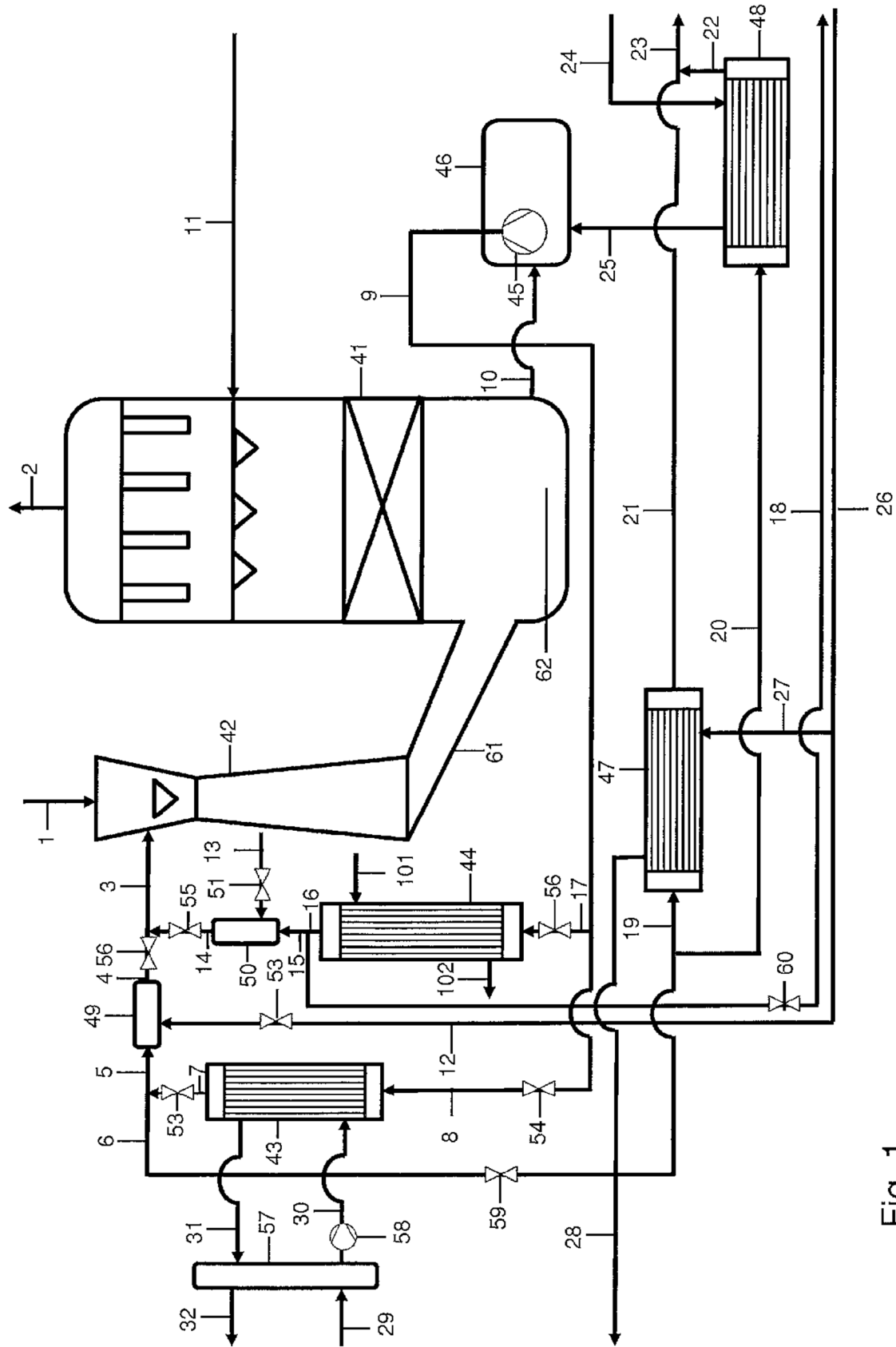


Fig. 1

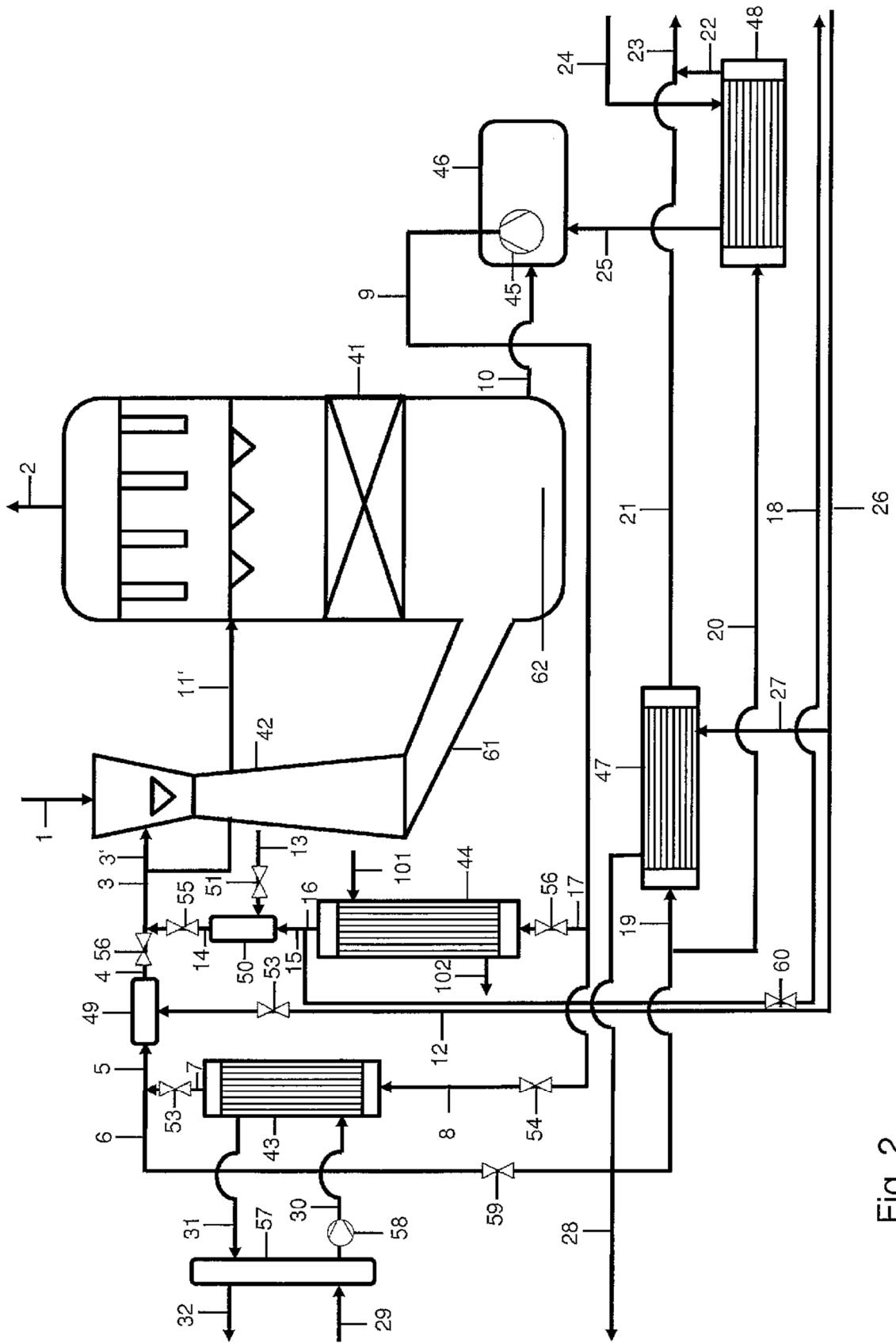


Fig. 2

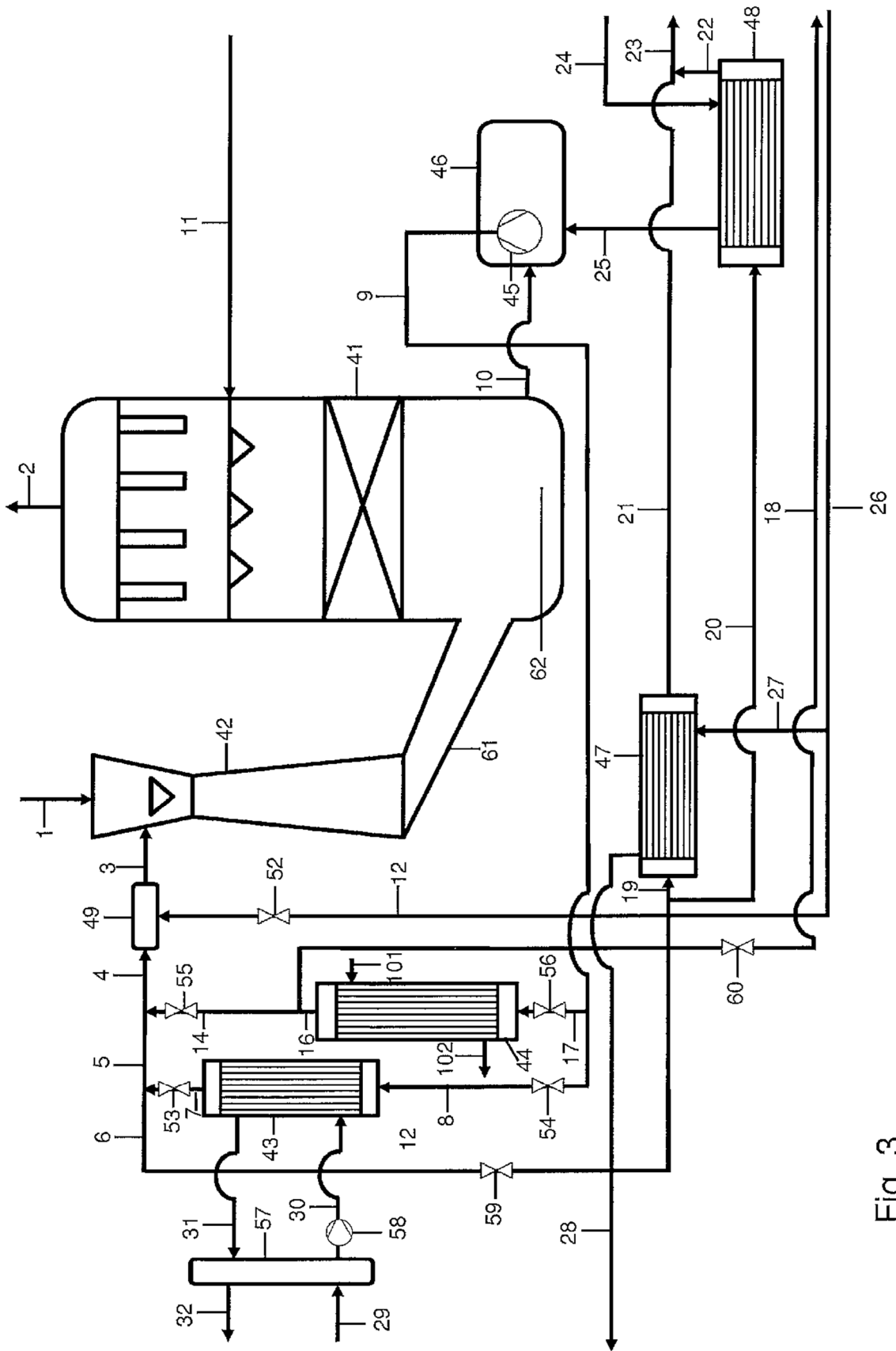


Fig. 3

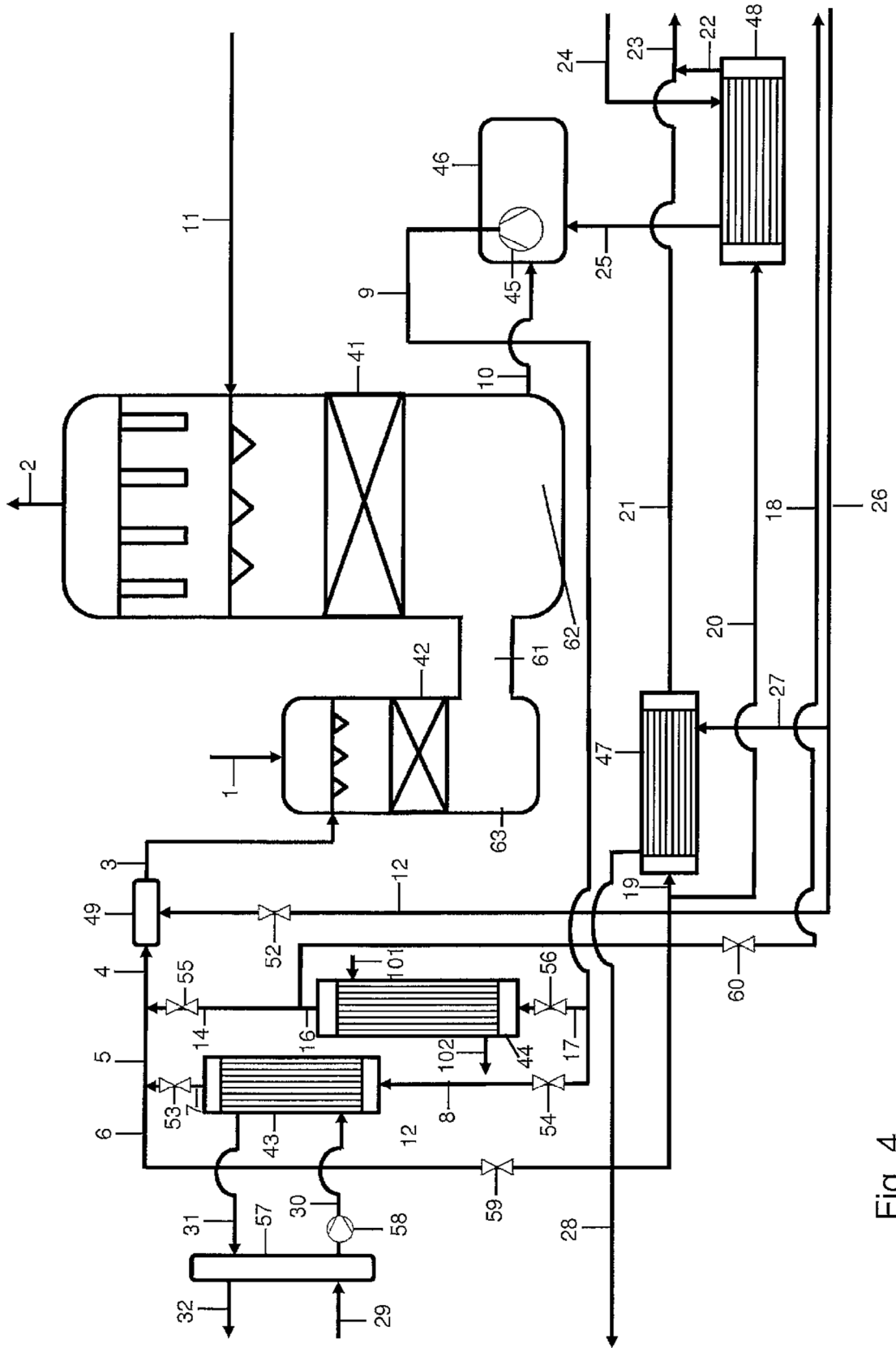


Fig. 4

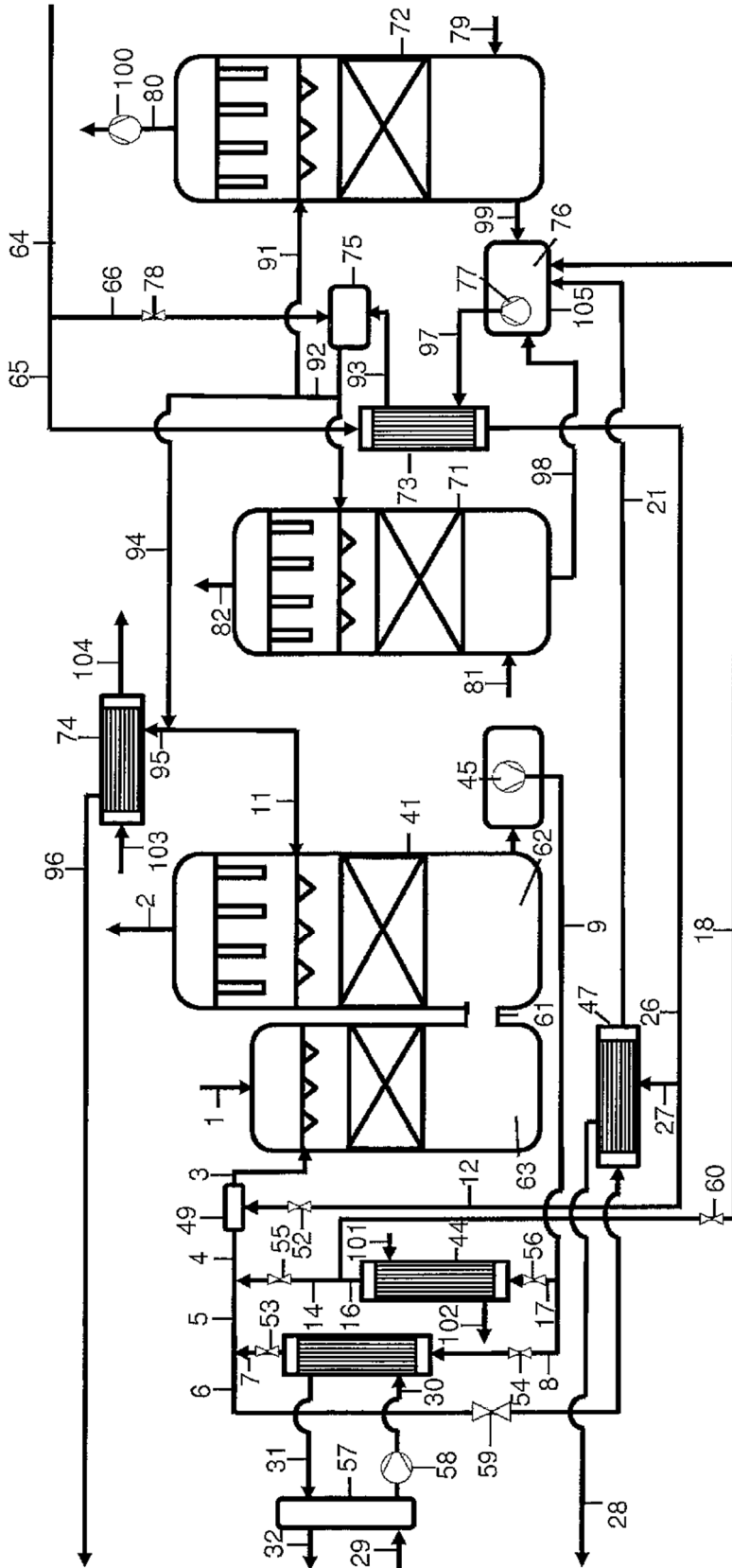


Fig. 5