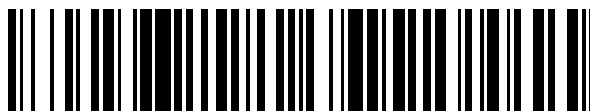


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 700**

51 Int. Cl.:

C01B 17/88 (2006.01)

C01B 17/90 (2006.01)

C01B 17/94 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2008** **E 08007902 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019** **EP 2042471**

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

30 Prioridad:

25.09.2007 DE 102007045699

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

25.11.2019

73 Titular/es:

**PLINKE GMBH (100.0%)
Kaiser-Friedrich-Promenade 24
61348 Bad Homburg, DE**

72 Inventor/es:

**HENKE, LÜDER;
HETZEL, JOACHIM;
PATAKY, PETER y
WINTERBAUER, HANSJÜRGEN, DR.**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 732 700 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 concentrar ácido sulfúrico

5 Durante la purificación y concentración de ácido sulfúrico, en muchos casos se combinan pasos de procedimiento que se accionan a distinta presión. Así, los ácidos residuales frecuentemente se purifican por una extracción accionada a presión atmosférica de impurezas orgánicas, de ácido nítrico y de gases nitrosos, y la concentración del ácido sulfúrico se realiza después en condiciones de vacío. También en el caso de los procedimientos de alta concentración de ácido nítrico con ácido sulfúrico, la separación del ácido nítrico del ácido sulfúrico generalmente se realiza asimismo por una
10 extracción en condiciones atmosféricas, mientras que el ácido sulfúrico se reconcentra después en condiciones de vacío.

Para las extracciones descritas, se emplean columnas de extracción correspondientemente al estado de la técnica. Durante el funcionamiento de estas columnas, se producen diferentes presiones diferenciales de columna
15 dependiendo del rendimiento, lo cual tiene como consecuencia de que el ácido sulfúrico que se escurre en el sumidero de la columna presenta una temperatura más alta que lo que corresponde a la temperatura de ebullición a presión ambiente atmosférica. Si este ácido sulfúrico sobrecalentado se transporta mediante una bomba al siguiente paso de procedimiento, puede producirse la evaporación del agua en la bomba. Con ello, se limita la función de la bomba y puede dañarse la bomba. Si se conduce el ácido sobrecalentado a un tanque intermedio, que está ventilado a la
20 atmósfera, se produce la evaporación espontánea del agua, lo cual es asimismo indeseable.

En el documento EP 0 615 951 B1 se describe un procedimiento para purificar y concentrar ácido sulfúrico, en el que las impurezas se eliminan por extracción con vapor o gases calientes a contracorriente del ácido sulfúrico y a continuación el ácido sulfúrico purificado se transfiere al primer paso de un sistema de concentración de vacío de
25 varios pasos. A este respecto, se evita la utilización de una bomba por que se ajustan la diferencia de altura entre la columna de extracción y el sistema de concentración de vacío de varios pasos y el vacío operativo del sistema de concentración de vacío de varios pasos, de manera que el ácido purificado rebosa de la columna al sistema de concentración de vacío de varios pasos. Sin embargo, este procedimiento tiene algunas desventajas. Así, se necesita un conducto de anillo obturador, que debería evitar el escape de vapor, gas calentado, aire o gas inerte al sistema de
30 concentración.

Debido a la diferencia de altura que debe preverse, se obtiene una mayor altura de edificación en comparación con otras soluciones, mediante lo cual se aumentan los costes totales de inversión para una instalación correspondiente. Deben establecerse las condiciones de funcionamiento más desfavorables para la configuración del aparato y la
35 construcción del sistema, puesto que no es posible una adaptación durante el funcionamiento a, por ejemplo, presiones diferenciales de columnas diferentes dependientes del rendimiento. Otra desventaja del sistema es que las fluctuaciones operacionales se transfieren de la parte atmosférica a la parte de vacío y viceversa, de manera que se producen frecuentemente perturbaciones en el funcionamiento continuo.

Otra solución se muestra en el documento EP 1 284 928 B1. El ácido sulfúrico que proviene de la columna de extracción K1.1 corre en este caso correspondientemente a la fig. 3 sin mezclar previamente desde arriba en un tanque B1. Para este propósito, una corriente parcial se transporta a través de un recipiente flash B2 y se somete allí a una evaporación instantánea en el vacío. El eflujo del recipiente flash B2 se devuelve al recipiente B1, de manera que en el recipiente B1 se realiza una reducción de temperatura. La corriente principal de ácido se impele para
45 concentrarse en un evaporador horizontal W10 accionado al vacío. En el ejemplo se indica que las columnas se accionan a una presión de funcionamiento de aproximadamente 950 mbar y el vacío en la zona de concentración de ácido sulfúrico se encuentra en aproximadamente 80 mbar. Aunque en este caso no se describe explícitamente, la presión en el recipiente B1 debe seleccionarse de manera que esta corresponda a la presión de funcionamiento en el sumidero de la columna K1.1 o sea superior. Solo así puede evitarse que el agua se evapore espontáneamente en el recipiente B1. Correspondientemente al estado de la técnica, esto se puede lograr fácilmente, por ejemplo, acoplando el respiradero del recipiente al sumidero de la columna, o al sumidero del evaporador W4. No obstante, un tal modo de funcionamiento tiene la desventaja de que se produciría una evaporación espontánea en el entorno en el caso de una fuga. El modo de funcionamiento descrito como alternativa en la fig. 4, en el que la columna K1.1 se acciona a presión reducida, posibilita la ventilación del recipiente B1 a la atmósfera, puesto que el ácido que se escurre de la columna
50 K1.1 tiene una temperatura más baja en comparación con la temperatura de ebullición a presión atmosférica y, por eso, no se realiza ninguna evaporación espontánea en el recipiente. No obstante en el caso de un tal modo de funcionamiento, debe asumirse una altura de edificación correspondientemente más alta, puesto que debe garantizarse un descenso del sistema (K1.1, W4) correspondientemente a la presión negativa utilizada respecto a la atmósfera. Una evaporación instantánea directa en el vacío del ácido que se derrama de K1.1 tal como se describe en la fig. 5 corresponde al modo de funcionamiento ya descrito en el documento EP 0 615 951 B1 con las desventajas ya mostradas.
60

En el documento DE 10 2006 013 579 B3 se describe que un ácido sulfúrico sobrecalentado puede introducirse directamente o a través de un depósito de evaporación en el primer paso de una concentración de ácido sulfúrico.
65

Por el documento DE 196 36 191 A1 se conoce unir el primer paso de concentración a la columna de extracción, es decir, accionar a la misma presión.

5 Sin embargo, en ninguna de las publicaciones se propone mezclar ácido sulfúrico sobrecalentado con una parte del ácido sulfúrico reconcentrado obtenido en una concentración de vacío posterior.

10 Correspondientemente al estado de la técnica, hasta ahora no se ha conocido ningún procedimiento simple para resolver la problemática de transmitir ácido sulfúrico sobrecalentado con respecto a la presión atmosférica a una concentración de ácido sulfúrico posterior, que no presente desventajas similares o idénticas a las de los procedimientos mencionados anteriormente.

15 La invención se basa ahora en el objetivo, a ser posible sin pasos de procedimiento adicionales, con la menor altura de edificación posible y, a ser posible, conservando la energía contenida en el ácido que se derrama, de transmitir este ácido sulfúrico, que está sobrecalentado con respecto a la presión atmosférica, a una concentración de ácido sulfúrico posterior.

20 De acuerdo con la invención, esta problemática se puede resolver ahora de manera sencilla sorprendentemente al mezclarse una parte M4 del ácido reconcentrado [3] de la concentración de vacío [V1] posterior a la extracción atmosférica con el ácido sulfúrico [1] sobrecalentado que se escurre, por ejemplo, de una columna [K1], mediante lo cual se produce la mezcla [2], antes de alimentarlo a la bomba [P1] (figura 1) o a un tanque [B1] (figura 2) tal como se describe anteriormente. El resto del ácido sulfúrico concentrado [5] y el condensado [6] se descargan correspondientemente al procedimiento o, dado el caso, se siguen tratando. A este respecto, la cantidad M4 de ácido reconcentrado se elige para que sea al menos tan grande que la mezcla resultante ya no esté sobrecalentada con respecto a la presión ambiente.

25 La cantidad M4 mínima necesaria de acuerdo con la invención se calcula como sigue:

$$\mathbf{M4 = [M2 * h(C2;T2) - M1 * h(C1 ;T1)] / h(C4;T4); T2 < Tebullición (C2; atm)}$$

30 A este respecto, representa:

35 MX = masa del flujo de material X [kg/h]
h(CX;TX) = entalpía de ácido sulfúrico [kJ/kg] con concentración de ácido sulfúrico CX del flujo de material X y temperatura TX del flujo de material X

Como condición mínima, debe cumplirse que T2 sea menor que la temperatura de ebullición Tebullición de la mezcla resultante de ácido sulfúrico M2 con una concentración de ácido sulfúrico C2; a presión ambiente atmosférica (atm).

40 Por razones prácticas, por regla general se agrega una cantidad M4 algo mayor de que lo que se necesita teóricamente, mediante lo cual se garantiza que, incluso en el caso de fluctuaciones breves, no se produzcan efectos indeseados. Esta cantidad mayor puede calcularse, por ejemplo, utilizando los parámetros para condiciones de funcionamiento extremas que se esperan como máximo. No obstante, por razones económicas, la cantidad no debería ser demasiado grande, puesto que se debe impelerse una cantidad correspondientemente mayor de ácido con la bomba [P1], mediante lo cual se produce una mayor demanda eléctrica para el procedimiento de acuerdo con la invención.

50 El procedimiento de acuerdo con la invención ofrece las siguientes ventajas esenciales en comparación con los procedimientos correspondientemente al estado de la técnica:

55 Por la mezcla de acuerdo con la invención de una parte del ácido ya concentrado con el ácido sobrecalentado, se aumenta la concentración de ácido sulfúrico de la mezcla y, con ello, el punto de ebullición de la mezcla en condiciones atmosféricas. Adicionalmente, la mezcla se enfría, puesto que el ácido reconcentrado en el vacío tiene una temperatura correspondientemente más baja. Por la combinación de los dos efectos de acuerdo con la invención, se obtiene una mezcla que no se sobrecalienta en condiciones ambientales atmosféricas y, con ello, se evitan los problemas provocados por un sobrecalentamiento. Simultáneamente, se mantiene la energía de sobrecalentamiento en la mezcla y puede utilizarse completamente en la concentración de vacío subsiguiente para concentrar el ácido. No se necesita ningún recipiente flash adicional como se conoce por el estado de la técnica, mediante lo cual se reduce el gasto de equipamiento y también la complejidad de regulación durante el funcionamiento de la instalación. Con ello, los costes de inversión y también de funcionamiento del procedimiento de acuerdo con la invención son mucho más bajos. Ya que, de acuerdo con la invención, el ácido que se derrama se mezcla antes de la bomba o antes de entrar en un recipiente con el ácido concentrado y más frío de la concentración de vacío, no aparece en este caso la problemática de que el recipiente debe accionarse bajo la misma presión que el sumidero de la columna antepuesta para evitar una evaporación espontánea. Con ello, las instalaciones en las que se utiliza el procedimiento de acuerdo con la invención son más seguras de accionar. La altura de edificación puede reducirse al mínimo con el procedimiento de acuerdo con la invención, puesto que la columna puede configurarse independientemente de la concentración de

vacío y, por la utilización de la bomba, en este caso no hay que tener en cuenta alturas de desbordamiento. La zona atmosférica y la zona de vacío están separadas una de otra independientemente en el caso de la utilización del procedimiento de acuerdo con la invención, y las fluctuaciones en una zona no influyen directamente en la otra zona, mediante lo cual todo el procedimiento puede accionarse con pocas perturbaciones y de manera constante.

- 5 El procedimiento de acuerdo con la invención puede emplearse en todos los procedimientos de concentración de ácido sulfúrico en el que están combinadas etapas de procedimiento que se accionan a distinta presión. Preferentemente, el procedimiento de acuerdo con la invención se utiliza si, de una etapa de tratamiento atmosférico, el ácido sulfúrico que, a causa de las condiciones en la etapa de tratamiento atmosférico, presenta una temperatura más alta que lo que
- 10 corresponde al punto de ebullición del ácido a presión ambiente, se transmite a una etapa del procedimiento posterior, en la que el ácido sulfúrico se concentra a presión reducida en comparación con la presión ambiente. La presión ambiente corresponde, por regla general, a la presión del aire media de la atmósfera, que asciende a 101325 Pa a nivel del mar. La presión ambiente en el lugar de la instalación para concentrar ácido sulfúrico en la que se utiliza el procedimiento de acuerdo con la invención se tiene en cuenta correspondientemente durante la planificación de la instalación. Un ejemplo típico en el que se utiliza preferentemente el procedimiento de acuerdo con la invención es la
- 15 extracción atmosférica de ácido sulfúrico, tal como se utiliza durante la purificación y concentración de ácido sulfúrico residual y en la alta concentración de ácido nítrico con ácido sulfúrico. Los ácidos sulfúricos residuales típicos se producen, por ejemplo, en reacciones de nitración, tal como durante la nitración de tolueno, durante la producción de nitroésteres y durante la producción de explosivos. La producción de alcohol y éster también son ejemplos típicos. Por las columnas que se emplean en estos procedimientos, las cuales, dependiendo del rendimiento en el que se accionan, presentan diferentes pérdidas de presión, se produce en estos procedimientos el ácido sulfúrico en el sumidero de la columna, por regla general, sobrecalentado con respecto al punto de ebullición a presión atmosférica. Por eso, el procedimiento de acuerdo con la invención es especialmente adecuado para estos ejemplos de aplicación.
- 20 Sin embargo, el procedimiento descrito también puede utilizarse en otras aplicaciones sin columna, en las que, por ejemplo, el ácido sulfúrico se trata previamente bajo una presión incrementada con respecto a la presión ambiente.

En el caso de la aplicación del procedimiento de acuerdo con la invención, para la concentración de vacío del ácido sulfúrico pueden utilizarse todos los procedimientos conocidos correspondientemente al estado de la técnica, tales como, por ejemplo, evaporador vertical, evaporador horizontal, evaporador de circulación natural, evaporador de circulación forzada, evaporador de tubo inclinado, etc. Esta enumeración solo debería mencionar algunos ejemplos y no restringir la aplicación del procedimiento de acuerdo con la invención. En principio, también pueden emplearse procedimientos de vacío para concentrar el ácido, en los que están integradas etapas adicionales de procedimiento, tales como columnas de extracción de vacío, etc. La concentración de vacío se acciona, por regla general, a presiones

30 entre 50 000 y 500 Pa.

De acuerdo con la invención, la concentración de vacío puede llevarse a cabo en uno o varios pasos.

De acuerdo con la invención, en el caso de una concentración de vacío de varios pasos, el ácido sulfúrico reconcentrado utilizado para la mezcla puede utilizarse desde cualquiera de los pasos de concentración de vacío, siempre que la temperatura resultante de la mezcla sea inferior a la temperatura de ebullición de la mezcla a presión ambiente.

40

Como materiales para bombas, recipientes, tuberías, etc. se seleccionan los materiales resistentes a la corrosión correspondientemente al estado de la técnica conocidos en las respectivas condiciones de funcionamiento. En principio, el procedimiento descrito también se puede emplear en otros procesos con problemática similar y no está limitado a la aplicación para ácido sulfúrico.

45

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para concentrar ácido sulfúrico con una etapa de tratamiento bajo presión ambiente y una concentración de vacío posterior, en el que

- 5 a) por la etapa de tratamiento bajo presión ambiente se obtiene un ácido sulfúrico, que presenta una temperatura más alta que lo que corresponde al punto de ebullición del ácido con respecto a la presión ambiente,
- 10 b) este ácido sulfúrico sobrecalentado se mezcla con una parte del ácido sulfúrico reconcentrado obtenido en la concentración de vacío posterior de manera que se produce una mezcla cuya temperatura es inferior a la temperatura de ebullición de la mezcla con respecto a la presión ambiente, y
- 15 c) la mezcla de b) se transporta entonces mediante una bomba a la concentración de vacío posterior a la etapa de tratamiento bajo presión ambiente,

y siendo la etapa de tratamiento bajo presión ambiente una extracción de ácido sulfúrico, tal como se utiliza durante la purificación y concentración de ácido sulfúrico residual y en la alta concentración de ácido nítrico con ácido sulfúrico.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la mezcla se guía primero a un tanque intermedio antes de transportarse mediante una bomba a la concentración de vacío posterior a la etapa de tratamiento bajo presión ambiente.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la cantidad mínima necesaria de ácido sulfúrico reconcentrado M4 se calcula de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$M4 = [M2 * h(C2;T2) - M1 * h(C1 ;T1)] / h(C4;T4); T2 < Tebullición (C2; atm)$$

en la que

- MX = masa del flujo de material X [kg/h]
- 30 c(CX;TX) = entalpía de ácido sulfúrico [kJ/kg] con concentración de ácido sulfúrico CX del flujo de material X y temperatura TX del flujo de material X

y como condición mínima debe cumplirse que T2 sea menor que la temperatura de ebullición Tebullición de la mezcla M2 resultante de ácido sulfúrico con una concentración de ácido sulfúrico C2; a presión ambiente atmosférica (atm), y representando M1 la cantidad de ácido sulfúrico que proviene de la etapa de tratamiento bajo presión ambiente.

4. Procedimiento según la reivindicación 1 a 3, caracterizado por que la cantidad de ácido sulfúrico reconcentrado se elige para que sea algo mayor que lo que se necesita teóricamente, mediante lo cual se garantiza que, incluso en el caso de fluctuaciones breves, no se produzcan efectos indeseados.

5. Procedimiento para concentrar ácido sulfúrico con una etapa de tratamiento bajo presión aumentada con respecto a la presión ambiente y una concentración de vacío posterior en la que

- 45 a) por la etapa de tratamiento bajo presión incrementada con respecto a la presión ambiente se obtiene un ácido sulfúrico que presenta una temperatura más alta que lo que corresponde al punto de ebullición del ácido con respecto a la presión ambiente,
- 50 b) este ácido sulfúrico sobrecalentado se mezcla con una parte del ácido sulfúrico reconcentrado obtenido en la concentración de vacío posterior de manera que se produce una mezcla cuya temperatura es inferior a la temperatura de ebullición de la mezcla con respecto a la presión ambiente, y
- c) la mezcla de b) se transporta entonces mediante una bomba a la concentración de vacío posterior a la etapa de tratamiento bajo presión incrementada con respecto a la presión ambiente.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la concentración de vacío del ácido sulfúrico se realiza con un vaporizador vertical.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la concentración de vacío del ácido sulfúrico se realiza con un evaporador horizontal.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la concentración de vacío del ácido sulfúrico se realiza con un evaporador de circulación natural.

9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la concentración de vacío del ácido sulfúrico se realiza con un evaporador de circulación forzada.

10. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que la concentración de vacío del ácido sulfúrico se realiza con un evaporador vertical a presiones entre 50 000 y 500 Pa.

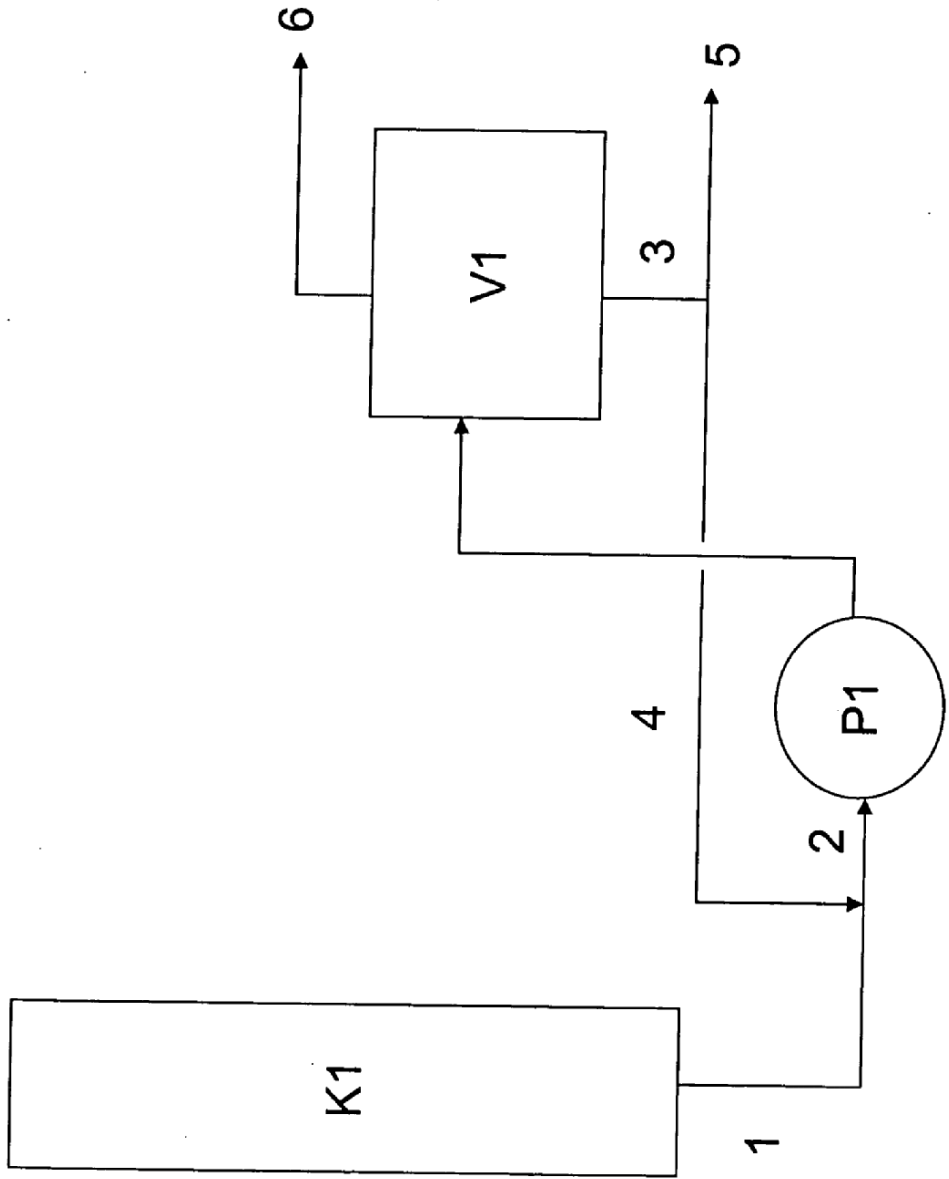


Figura 1

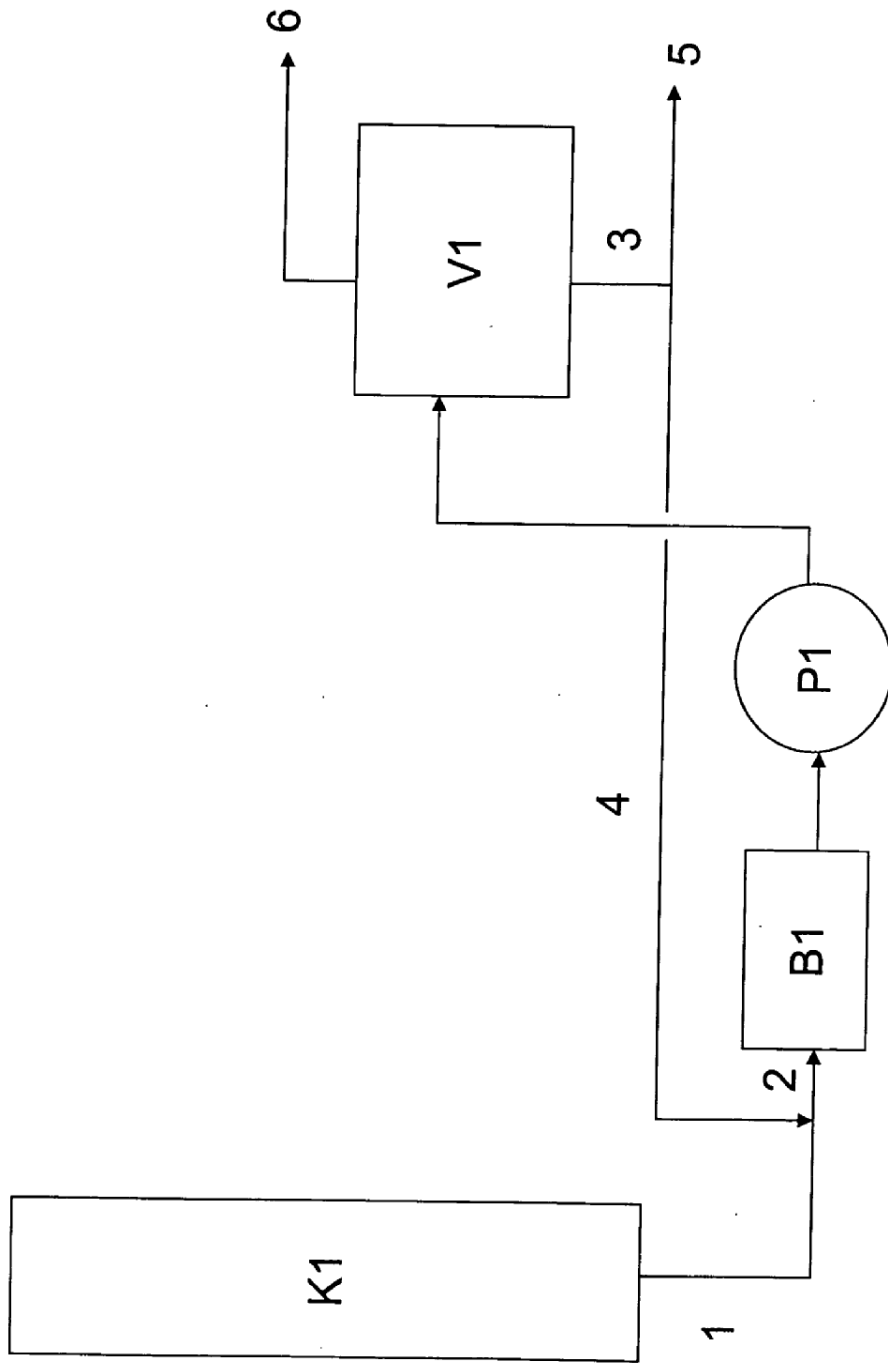


Figura 2