



18	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	448.719		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			10-6-76		

PATENTE DE INVENCION

P.- 62.897
6278

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 25 29 708.9		3-7-75		Rep. Fed. Alemana.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C 01 B		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDO SULFURICO"

71	SOLICITANTE (ES)
	BAYER AG y METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
509 Leverkusen y Reuterweg 14, 6 Frankfurt am Main, respectivamente ambas en la República Federal Alemana.

72	INVENTOR (ES)
	Karl Heinz Dörr, Hugo Grimm, Dr. Georg Daradimos, Karl Schmitt, Georg Schmidt, Dr. Rudolf Gerken, Christoph Mücke, Dr. Hellmut Feucht.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ

P.- 62.897

1 La invención se refiere a un procedimiento para
la preparación de ácido sulfúrico por transformación cata-
lítica de SO_2 en SO_3 en varios lechos de catálisis, enfria-
miento de los gases que contienen SO_3 entre lechos de cata-
5 lisis, y absorción del SO_3 en ácido sulfúrico.

En muchos procesos químicos, por ejemplo, en la
lixiviación de minerales y en el decapado de metales con
soluciones de ácido sulfúrico, resultan ácidos residuales,
que tienen una concentración de ácido sulfúrico relativa-
mente pequeña, y que contienen más o menos impurezas en
10 forma de sales. Por razones de protección del medio am-
biente, un vertido de estos ácidos residuales en ríos o en
aguas costeras tiene que ser limitado cada vez más; además,
el vertido está unido a considerables costos de transpor-
te. En el caso de un vertido en el mar, aparecen costos
15 de transporte aún mayores.

Por consiguiente, estos ácidos residuales tienen
que ser tratados de modo adecuado para obtener productos
que sean nuevamente aprovechables o que sean inocuos, o
20 para disminuir el peso y el volumen de transporte. Este
tratamiento se hace también cada vez más imperioso por ra-
zones de recuperación de materias primas.

El tratamiento de los ácidos residuales se realiza
en grado preponderante por desdoblamiento térmico a tempe-
raturas desde aproximadamente 250 hasta 1100° C. De este
25 modo se forman SO_2 , H_2O y, en función de la naturaleza de
las impurezas, otros productos de desdoblamiento. El pro-
ducto de desdoblamiento por regla general más valioso, a
saber el SO_2 , después de correspondiente tratamiento ulte-
rior es generalmente transformado catalíticamente en SO_3
30

1 y es absorbido en ácido sulfúrico con formación de ácido sulfúrico.

5 Así, el desdoblamiento de ácido puede ser realizado tanto más económicamente cuanto más elevada sea la concentración de ácido sulfúrico en los ácidos residuales. Por lo tanto, en general, los ácidos residuales son concentrados por evaporación a las concentraciones más elevadas que sean posibles.

10 Es sabido llevar a cabo la concentración de los ácidos residuales mediante quemadores de inmersión. Sin embargo, este modo de trabajo requiere energía primaria valiosa y un nivel elevado de temperaturas.

15 También es sabido llevar a cabo la concentración de los ácidos residuales por intercambio directo de calor con gases de desdoblamiento calientes, procedentes del proceso de desdoblamiento (memorias de patentes alemanas - 2.037.619 y 861.552; y DOS 2.339.859) o por intercambio indirecto de calor con gases de desdoblamiento calientes (DOS 1.521.637). Sin embargo, en el caso de estos procedimientos, para efectuar la concentración se necesitan gases con temperaturas elevadas, es decir, con un contenido de calor valioso.

20 Además es sabido, para la eliminación de SO_3 y de nieblas de ácido sulfúrico desde gases finales de instalaciones de catálisis, lavar estos gases finales con ácido sulfúrico diluido, concentrándose el ácido sulfúrico diluido (DOS 2.145.546). Para ello los gases finales pueden ser calentados antes del tratamiento con el ácido sulfúrico diluido, con lo que se aumenta grado de concentración.

30 La invención se basa en la misión de realizar el

1 tratamiento de ácidos sulfúricos diluïdos, que contienen
sales, del modo más favorable que sea posible en cuanto a
economía de calor y de mantener bajos los costos de fun--
cionamiento y el gasto en aparatos.

5 La solución de esta misión se realiza, según la
invención, por la combinación de las etapas siguientes:

- a) combinación de la preparación de ácido sulfúrico con
un tratamiento de ácidos sulfúricos diluïdos que con-
tienen sales,
- 10 b) desdoblamiento de los sulfatos que resultan en el
tratamiento, y eventualmente desdoblamiento de al
menos una parte del ácido sulfúrico diluïdo tratado
resultante,
- c) realización de la absorción del SO_3 de los gases de
15 la catálisis como absorción en caliente, a tempera-
turas de trabajo de 100 - 200° C,
- d) expulsión de agua desde los ácidos sulfúricos diluï-
dos que contienen sales, por catálisis directa con
gases calientes, que consisten en gas final de la
20 catálisis y/o en gases inertes, pobres en agua, que
son calentados con calor procedente del sistema de
catálisis,
- e) y eventualmente aporte simultáneo de energía térmi-
ca a partir de ácido caliente del absorbedor y/o del
25 ácido del secador del sistema de catálisis, por in-
tercambio indirecto de calor con los ácidos sulfúri-
cos diluïdos que contienen sales.

30 Una forma de realización preferida consiste en que
el volumen de los gases utilizados para la expulsión es ma-
yor que el volumen del gas final, procedente del último -

1 lecho de catálisis, después de la absorción final del SO_3 .
Con ello las superficies de intercambio de calor para los
gases se pueden mantener esencialmente más pequeñas.

5 Una forma de realización preferida consiste en que
el proceso de concentración del ácido sulfúrico diluido se
realiza en varios concentradores dispuestos unos detrás de
otros, vistos en el sentido de la circulación del gas, con
circuitos de ácido separados con diferentes concentracio-
nes de ácido. Por medio de concentraciones diferentes de
10 ácido se puede lograr prácticamente una saturación del gas
con vapor, incluso a temperaturas del ácido bajas, con lo
que pueden ser aprovechadas económicamente las fuentes de
calor del sistema de catálisis que resultan a un nivel ba-
jo de temperaturas.

15 Una forma de realización preferida consiste en que
la concentración de los ácidos en los circuitos de ácido
separados disminuye desde la entrada del gas a la salida
del gas. De este modo se alcanza una mayor absorción de
agua en el gas, tanto a una temperatura constante del gas
20 como también a una temperatura creciente del gas.

Una forma de realización preferida consiste en que
la concentración del ácido sulfúrico diluido se realiza por
lo menos en una etapa de concentradores, con concentrado-
res dispuestos unos detrás de otros, y en que entre los -
25 concentradores se añade aire y/o gas de combustión a la
corriente gaseosa. Con ello se puede realizar la expul-
sión de agua a temperaturas bajas del gas, o se puede au-
mentar la expulsión de agua.

30 Una forma de realización preferida consiste en que
la concentración del ácido sulfúrico diluido, vista en el

1 sentido de circulación del ácido, se realiza primeramente
por lo menos en una primera etapa de concentradores con ai
re y/o gas de combustión, y en la última etapa de concen-
tradores con el gas final, eventualmente con adición de -
5 aire y/o de gas de combustión. Las etapas de concentrado-
res consisten de preferencia en varios concentradores dis-
puestos unos detrás de otros, con circuitos de ácido sepa-
rados y con concentraciones de ácido diferentes. De este
modo el gas final se pone en contacto con ácido más concen-
10 trado y la separación de nieblas de H_2SO_4 y de SO_3 es me-
jor.

Otra forma de realización preferida consiste en
que la concentración del ácido sulfúrico diluido, vista
en el sentido de circulación del ácido, se realiza primera-
15 mente por lo menos en una primera etapa de concentradores
con gas final, eventualmente con adición de aire y/o de
gas de combustión, y en la última etapa de concentradores
con aire y/o gas de combustión. Las etapas de concentra-
dores consisten de preferencia en varios concentradores,
20 dispuestos unos detrás de otros, con circuitos de ácido -
separados y concentraciones de ácido diferentes. En el
caso de un grado de concentración menor, especialmente con
concentraciones de ácido bajas, esta forma de realización
puede ser también ventajosa, ya que pueden mantenerse ba-
25 jas las temperaturas del gas de escape del gas final.

Una forma de realización preferida consiste en que
la concentración del ácido sulfúrico diluido se realiza en
varias etapas de concentradores con circuitos de ácido co-
nectados en paralelo. De este modo se puede mantener baja
30 la temperatura del gas en todas las etapas de concentrado-

1 res, o en el caso de temperaturas elevadas del gas, la ex
pulsión de agua se puede mantener en valores iguales en to
das las etapas.

5 Una forma de realización preferida consiste en que
después de la concentración, o entre etapas de concentra-
dores, se separan sales desde el ácido. La separación se
realiza preferentemente por cristalización. De este modo,
en la posterior concentración después de la separación de
10 las sales, es posible obtener un ácido que contenga sólo
pequeñas cantidades de sales. Este ácido puede ser mezcla
do directamente con el ácido sulfúrico obtenido en la ins
talación de catálisis, evitando el desdoblamiento después
de una operación de concentración adicional. De este modo
se pueden mantener más pequeñas la instalación de desdoble
15 miento y la instalación de catálisis.

Una forma de realización preferida consiste en que
al menos una parte del calor de los gases que resulta en
la instalación de catálisis, después de una absorción in-
20 termedia, es aprovechada para el calentamiento de los ga-
ses utilizados para la expulsión del agua desde el ácido
sulfúrico diluido. En tal caso, tanto la absorción inter
media como la absorción final son realizadas como una ab-
sorción en caliente, y el secado de los gases se lleva a
cabo antes de la entrada en el sistema de catálisis, a tem
25 peraturas elevadas, de aproximadamente 60 - 75° C. De es-
te modo se puede aumentar el calor en exceso de los gases,
y puede ser aprovechado de un modo especialmente rentable
con superficies de intercambio de calor pequeñas. Una par
te del calor de los gases existente después de la absor-
30 ción intermedia tiene que ser eventualmente utilizado, en

1 el caso de gases de catálisis con un contenido más bajo
de SO_2 , para el calentamiento de los gases de catálisis.

Una forma de realización preferida consiste en que
el calor que resulta, en el ácido del secador, en el seca
5 do de los gases que van al sistema de catálisis es utili-
zado, al menos en una parte, para el calentamiento del áci
do sulfúrico diluído antes de su entrada en la etapa de
concentración. La transmisión de calor puede realizarse
por intercambio de calor entre los ácidos o por intercala
10 miento de un medio separado, por ejemplo, agua, aceite u
otros medios. De este modo, la energía térmica resultant
te, ciertamente a un nivel de temperatura bajo pero en -
gran cantidad, puede ser aprovechada prácticamente de un
modo rentable para el proceso total.

15 Una forma de realización preferida consiste en que
la energía térmica resultante en la absorción de SO_3 pro-
cedente de los gases de catálisis calientes en el ácido
del absorbedor, es utilizada, al menos en parte, para el
calentamiento del ácido sulfúrico diluído en los circui
20 tos de ácido de las etapas de concentradores. La transmi
sión de calor puede realizarse por intercambio de calor
entre los ácidos o por intercalamiento de un medio separa
do, por ejemplo, agua, aceite u otros medios. De este mo
do, la energía térmica resultante a un nivel de tempera-
25 tura más elevado en los ácidos del absorbedor puede ser
utilizada de un modo rentable para el proceso total.

Una forma de realización preferida consiste en que
una parte de la energía térmica resultante en la absorción
de SO_3 procedente de los gases de catálisis calientes en
30 el ácido del absorbedor, es aprovechada para el calenta-

1 miento del ácido sulfúrico diluido, antes de su entrada en
las etapas de concentradores. La transmisión de calor pue
de realizarse por intercambio de calor entre los ácidos o
por intercalamiento de un medio separado, por ejemplo, -
5 agua, aceite u otros medios. Esta forma de realización es
especialmente ventajosa cuando la energía térmica del áci
do del secador no es suficiente para alcanzar el calenta-
miento deseado del ácido sulfúrico diluido, antes de su en
trada en las etapas de concentradores.

10 Una forma de realización preferida consiste en que
la energía térmica que falta para un grado de concentra-
ción deseado del ácido sulfúrico diluido se logra por adi-
ción de calor ajeno a las corrientes de gases antes de las
etapas de concentradores, y/o a las corrientes de gases en
15 tre los concentradores de las etapas de concentradores.
El calor ajeno se introduce de preferencia en forma de ga
ses calientes, tales como por ejemplo, gases de combus--
tión. En este caso, también toda la corriente de gases
de una etapa de concentradores puede consistir sólo en el
20 gas que aporta el calor ajeno. Con ello, la proporción -
de calor ajeno necesario se mantiene lo más pequeña posi-
ble, y puede utilizarse calor ajeno con un nivel de tempe
ratura relativamente bajo. Todo el calor que no procede
del sistema de catálisis, por consiguiente también el ca-
25 lor procedente del proceso de desdoblamiento, se designa
como calor ajeno.

Una forma de realización preferida consiste en que
la energía térmica que falta para un grado de concentra-
ción deseado del ácido sulfúrico diluido se introduce por
30 calentamiento de los ácidos sulfúricos diluidos, en los -

1 circuitos de ácido de las etapas de concentradores. Tam-
bién aquí puede ser utilizado calor ajeno con un nivel de
temperatura bajo, por ejemplo vapor de escape de instala-
ciones de turbinas o agua caliente.

5 Una forma de realización preferida consiste en que
las sales separadas en el proceso total son deshidratadas
antes de la adición en el desdoblamiento. De este modo las
sales son utilizadas provechosamente en el proceso, y se
reduce la adición necesaria de vehículos de azufre en el
10 desdoblamiento. La deshidratación tiene la ventaja de que
la expulsión del agua no tiene que realizarse a la elevada
temperatura de desdoblamiento, y de que se introduce menos
agua en el proceso.

15 Una forma de realización preferida consiste en que
las operaciones de concentración se realizan, al menos par-
cialmente, en aparatos Venturi. Estos aparatos son muy
adecuados para la operación de concentración, y en espe-
cial para el tratamiento de ácidos que contienen sales.

20 Una forma de realización preferida consiste en que
la operación de concentración se realiza con depresión.
Con ello se favorece la expulsión de agua.

25 Otra forma de realización preferida consiste en
que, después de una operación de concentración, el conte-
nido de agua de los gases se reduce por una separación de
agua por condensación. Después de la separación de agua
por condensación, el gas puede ser conducido directamente
a la chimenea, o puede ser devuelto al circuito en la ope-
ración de concentración, o puede ser conducido a una nue-
va operación de concentración. Con ello se puede reducir
30 el contenido de agua en el gas de escape, o una cantidad

1 preestablecida de gas puede ser cargada varias veces con
agua, o puede llevarse a cabo una operación de concentra-
ción sin producción de gas de escape. La condensación puede
de realizarse de un modo directo o indirecto.

5 Otra forma de realización preferida consiste en
que el desdoblamiento de los ácidos que contienen sales
y/o de las sales se realiza con oxígeno o con gases enri-
quecidos con oxígeno. Con ello pueden obtenerse gases con
un elevado contenido de SO_2 ,

10 La invención es especialmente adecuada para la con-
centración y el tratamiento de ácidos residuales del tra-
tamiento de materiales que contienen Ti.

15 El procedimiento según la invención se ilustra más
detalladamente y a título de ejemplo, con ayuda de los si-
guientes ejemplos y de las figuras.

Ejemplo 1

20 La figura 1 muestra un esquema cuantitativo para
una instalación de pigmentos a partir de ilmenita austra-
liana, cuyo consumo de ácido sulfúrico corresponde a 1000
toneladas diarias de SO_3 . En el modo de trabajo represen-
tado esquemáticamente, el ácido de hidrólisis que resulta
en la hidrólisis, después de una concentración por evapo-
ración a aproximadamente 44,4 % en peso de H_2SO_4 , es des-
doblado por tratamiento térmico, por ejemplo en un horno
25 de lecho fluidificado, el SO_2 formado es transformado en
una instalación de catálisis, dispuesta a continuación,
en ácido sulfúrico, que seguidamente es conducido de nue-
vo a la disgregación de ilmenita. Las pérdidas (calcula-
das como SO_3) que resultan en el proceso total son repues-
30 tas en el horno de desdoblamiento por adición de sustan-

1 cías que contienen S.

5 El consumo de calor para la concentración por evaporación del ácido diluido es cubierto por completo por el exceso de calor de la instalación de catálisis. Las cantidades de calor producidas en cada una de las etapas del procedimiento en la instalación de catálisis están representadas esquemáticamente en la figura 3. El modo y manera de producción en la instalación de catálisis de las cantidades de calor representadas en la figura 3, y su utilización para la concentración por evaporación de los ácidos diluidos, están representados en la figura 5, no estando representado el grupo de catálisis, consistente en un reactor de catálisis y en cambiadores de calor.

15 A través de la tubería 1 son conducidos unos 40.830 Nm³/h (metros cúbicos medidos en condiciones normales, por hora) de SO₂ gaseoso, con una concentración de aproximadamente 28,43 % en volumen de SO₂ y una temperatura de aproximadamente 38° C, al secador Venturi 2, allí son secados y, a través de la tubería 3, son evacuados con una temperatura de aproximadamente 65° C. El ácido del secador es conducido en el circuito a través de la tubería 4, el refrigerante 5, la tubería 6, la bomba 7, la tubería 8 y la tobera 9.

25 A través de la tubería 1a, 89.930 Nm³/h de gas parcialmente convertido en SO₃, con una temperatura de aproximadamente 190° C, son conducidos al absorbedor Venturi intermedio 2a, allí es absorbido ampliamente el SO₃, y los gases son evacuados a través de la tubería 3a con una temperatura de aproximadamente 140° C. El ácido del absorbedor es conducido en el circuito a través de la tubería 4a,

1 los refrigerantes 5a y 5a₁, la tubería 6a, la bomba 7a, la
tubería 8a y la tobera 9a.

5 A través de la tubería 1b, 78.590 Nm³/h del gas
completamente catalizado, con una temperatura de aproxima
damente 180° C; son conducidos al absorbedor Venturi fi-
nal 2b, allí es absorbido el SO₃ restante, y a través de
la tubería 3b el gas es evacuado con una temperatura de
aproximadamente 110° C. El ácido del absorbedor es condu
cido en el circuito a través de la tubería 4b, el refrige
10 rante 5b, la tubería 6b, la bomba 7b, la tubería 8b y la
tobera 9b.

15 Los cursos transversales de ácido entre el secador
Venturi y los absorbedores Venturi y la toma de producción
del ácido concentrado no están representados en el esque-
ma.

La operación de concentración de los ácidos diluí
dos a aproximadamente 44,4 % en peso de H₂SO₄ tiene lugar
en una instalación de concentración por evaporación en va
rias etapas, que consta de dos etapas de concentradores.
20 El consumo de calor necesario para el precalentamiento -
del ácido diluído y para la evaporación del agua desde el
ácido diluído es en total de aproximadamente 26,2 millones
de Kcal/h.

25 106.000 kg/h de ácido diluído, con una concentra-
ción de aproximadamente 21 % en peso de H₂SO₄ y una tempe-
ratura de unos 45° C, son conducidos a través de la tube-
ría 92 y del refrigerante de ácido 5, y allí son precalen-
tados a aproximadamente 75° C, en contracorriente con el
ácido del secador. Por la tubería 93, el ácido llega al
30 colector 46 de la primera etapa de concentradores. Con

1 el ventilador 34 se alimenta aire atmosférico, que se utiliza como vehículo de vapor de agua.

5 Alrededor de $62.285 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de aire, que contienen aproximadamente 1.147 kg/h de vapor de H_2O , son alimentados a través de la tubería 35 al intercambiador de calor 36a, dispuesto entre el último lecho de catálisis y el absorbedor final en el grupo de catálisis, no representado, allí son precalentados a aproximadamente 330°C , y conducidos a través de la tubería 37 al Venturi vertical 38 de la primera etapa de concentradores. Los gases de escape saturados con aproximadamente 23.085 kg/h de H_2O salen de la instalación con una temperatura de alrededor de 75°C , a través de una boca de unión 39, del Venturi horizontal 41, de la torre de rociado 42, del separador 43 y de la tubería 44, cargados con aproximadamente 23.085 kg/h de H_2O . La concentración de ácido del ácido circulante en el circuito del Venturi vertical es de aproximadamente 30 % en peso de H_2SO_4 , y en los circuitos del Venturi horizontal y de la torre de rociado de aproximadamente 25,7 % en peso de H_2SO_4 . El ácido es retirado del colector 45 a través de la tubería 47 con una temperatura de aproximadamente 75°C , es conducido a través del refrigerante de ácido 5a, allí es precalentado a alrededor de 100°C por intercambio de calor con el ácido del absorbedor intermedio caliente a aproximadamente 140°C , y desde allí es bombeado a través de la tubería 48, de la bomba 49, de la tubería 51 a la tobera 62 y de la tubería 50 a la tobera 63. Por la tobera 62 se inyectan en la corriente gaseosa aproximadamente $150 \text{ m}^3/\text{h}$ de ácido, y en la tobera 63 aproximadamente $150 \text{ m}^3/\text{h}$ de ácido. Del colector 46, a través

1 de la tubería 52, se retira el ácido con una temperatura de
aproximadamente 75° C, y sin precalentamiento del ácido, es
impulsado a presión mediante la bomba 58, a través de la -
tubería 60 a la tobera 64, y a través de la tubería 59 a
5, la tobera 65. A través de la tubería 61 se bombean aproxi-
madamente 89 620 kg/h de ácido al colector 45. En la tobera
64 se inyectan en la corriente de gas alrededor de 100 m³/h
y en la tobera 65 alrededor de 100 m³/h de ácido. 78.670
kg/h de ácido con una concentración de aproximadamente 30 %
10 en peso de H₂SO₄ son suministrados a través de la tubería
33 al colector 17 de la segunda etapa de concentradores.

En la segunda etapa de concentradores, el gas fi-
nal resultante en la instalación de ácido sulfúrico es uti-
lizado como vehículo de vapor de agua. Por la tubería 3b
15 llegan aproximadamente 77.485 Nm³/h de gas final práctica-
mente exento de vapor de agua, con una temperatura de apro-
ximadamente 110° C, que son precalentados a aproximadamen-
te 182° C en el intercambiador de calor 36 dispuesto entre
los dos últimos lechos de catálisis del grupo de catálisis
20 no representado, y a través de la tubería 10a llegan al -
Venturi vertical 10 de la segunda etapa de concentradores.
A través de la boca de unión 11, del Venturi horizontal 12,
de la torre de rociado 14 y del separador 15, alrededor de
104.860 Nm³/h de gas residual húmedo, cargados con aproxi-
25 madamente 21.980 kg/h de H₂O, con una temperatura de unos
70° C, son conducidos a una chimenea de gases finales no
representada. La concentración de ácido en el circuito
del Venturi vertical es de aproximadamente 44,4 % en peso
de H₂SO₄, y en el circuito del Venturi horizontal y de la
30 torre de rociado es de aproximadamente 32,7 % en peso de -

1 H_2SO_4 . El ácido es retirado del colector 13 a través de
la tubería 18, con una temperatura de aproximadamente 70°
C, es conducido al refrigerante de ácido 5a, allí es pre-
5 calentado a alrededor de 100° C en intercambio de calor con
el ácido del absorbedor intermedio, caliente a aproxima-
damente 140° C, y desde allí es bombeado a través de la tube-
ría 19 y de la bomba 20, a la tobera 28 a través de la tu-
bería 22, y a través de la tubería 21 a la tobera 29. En
10 la tobera 28 se inyectan en la corriente de gas aproxima-
damente 150 m³/h de ácido, y en la tobera 29 aproximadamen-
te 150 m³/h de ácido. Del colector 17 se retira, a través
de la tubería 24, el ácido con una temperatura de aproxi-
madamente 70° C, es conducido a través del refrigerante de
15 ácido 5b, allí es calentado a alrededor de 90° C por inter-
cambio de calor con el ácido del absorbedor final, calien-
te a alrededor de 110° C, y desde allí es bombeado a tra-
vés de la tubería 24a y de la bomba 25, por la tubería 27
a la tobera 31, y por la tubería 26 a la tobera 30. En la
20 tobera 31 se inyectan en la corriente gaseosa alrededor de
100 m³/h de ácido, y en la tobera 30 alrededor de 100 m³/h
de ácido. A través de la tubería 32 se bombean alrededor
de 67.640 kg/h de ácido al colector 13. Aproximadamente
62.000 kg/h de ácido concentrado, con una concentración
de aproximadamente 44,4 % en peso de H_2SO_4 y una tempera-
25 tura de alrededor de 100° C, son retirados por la tubería
23 y conducidos a la instalación de desdoblamiento de áci-
do.

Ejemplo 2

30 La figura 2 muestra un esquema cuantitativo para
una instalación de pigmentos, a partir de escoria canadi-

1 se, cuyo consumo de ácido sulfúrico corresponde a 1000 to-
neladas diarias de SO_3 . En el caso del tratamiento de la
escoria canadiense se suprime la cristalización interme-
5 dia después de la disgregación. El ácido de hidrólisis
producido es conducido a la instalación de concentración
por evaporación y allí es concentrado con aprovechamiento
de todas las cantidades de calor resultantes en la insta-
lación de catálisis (figura 4). El desdoblamiento del áci-
do de hidrólisis concentrado se realiza, al contrario que
10 en el ejemplo 1, por aporte de aire atmosférico en lugar
de aire enriquecido en O_2 , por lo que la concentración de
 SO_2 a la entrada de la instalación de catálisis es de apro-
ximadamente 17,0 % en volumen de SO_2 , con lo que cambian
las cantidades de calor y las temperaturas resultantes.

15 El modo y la manera de producción de las cantida-
des de calor representadas en la figura 4, en la instala-
ción de catálisis, y su utilización para la concentración
por evaporación están representados en la figura 6, no es-
tando representado el grupo de catálisis, consistente en
20 un reactor de catálisis y en intercambiadores de calor.

Por la tubería 1, alrededor de $67.430 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de SO_2
gaseoso, con una concentración de aproximadamente 17,0 %
en volumen de SO_2 y una temperatura de alrededor de 38° C ,
son conducidos al secador Venturi 2, y además se añaden
25 aproximadamente $63.570 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de aire atmosférico, con una
temperatura de 25° C , a través de la tubería 1c, para la
dilución del SO_2 gaseoso, y allí son secados conjuntamen-
te y evacuados a través de la tubería 3 con una temperatu-
ra de aproximadamente 65° C . El ácido del secador es con-
ducido en el circuito a través de la tubería 4, de los re

30

1 frigerantes 5 y 5.1, de la tubería 6, de la bomba 7, de la
tubería 8 y de la tobera 9.

5 A través de la tubería 1a, alrededor de 126.240
Nm³/h de gas parcialmente transformado en SO₃, con una tem-
peratura de aproximadamente 185° C, son conducidos al ab-
sorbedor intermedio Venturi 2a, allí el SO₃ es absorbido
ampliamente, y el gas es evacuado a través de la tubería
3a, con una temperatura de aproximadamente 140° C. El áci-
do del absorbedor es conducido en el circuito a través de
10 la tubería 4a, de los refrigerantes 5a y 5a1, de la tube-
ría 6a, de la bomba 7a, de la tubería 8a y de la tobera
9a.

15 A través de la tubería 1b, aproximadamente 115.820
Nm³/h de gas ya catalizado, con una temperatura de alrede-
dor de 180° C, es conducido al absorbedor Venturi final
2b, allí es absorbido el SO₃ restante, y el gas es evacua-
do a través de la tubería 3b con una temperatura de apro-
ximadamente 110° C. El ácido del absorbedor es conducido
en el circuito a través de la tubería 4b, del refrigeran-
te 5b, de la tubería 6b, de la bomba 7b, de la tubería 8b
20 y de la tobera 9b.

25 Los cursos transversales de ácido entre el seca-
dor Venturi y los absorbedores Venturi y la toma de pro-
ducción del ácido concentrado no están representados en
el esquema.

30 La operación de concentración del ácido diluido
a aproximadamente 38,9 % en peso de H₂SO₄ se realiza en
una instalación de evaporación en varias etapas, consis-
tente en dos etapas de concentradores. El consumo de ca-
lor necesario para el precalentamiento del ácido diluido

1 y para la evaporación del agua desde el ácido diluido es en total de aproximadamente 30,4 millones de Kcal/h.

129.580 kg/h de ácido diluido, con una concentra
ción de aproximadamente 22,1 % en peso de H_2SO_4 y una tem
5 peratura de alrededor de 45° C, son conducidos por la tu
bería 92 y por el refrigerante de ácido 5, y allí son pre
calentados a alrededor de 85° C en contracorriente con el
ácido del secador. Por la tubería 93 el ácido llega al co
lector 46 de la primera etapa de concentradores. Con el
10 ventilador 34 se alimenta aire atmosférico, que es utili
zado como vehículo del vapor de agua.

Aproximadamente 103.000 Nm³/h de aire, que con
tienen alrededor de 2.568 kg/h de vapor de H_2O , son alimen
tados a través de la tubería 35 al intercambiador de calor
15 36a, dispuesto entre los últimos lechos de catálisis y el
absorbedor final, en el grupo de catálisis no representa
do, allí son precalentados a aproximadamente 260° C, y con
ducidos a través de la tubería 37 al Venturi vertical 38
de la primera etapa de concentradores. Los gases de esca
pe, saturados con aproximadamente 28.570 kg/h de H_2O , sa
20 len de la instalación con una temperatura de alrededor de
70° C, a través de la boca de unión 39, del Venturi hori
zontal 41, de la torre de rociado 42, del separador 43 y
de la tubería 44, cargados con 28.570 kg/h de H_2O .

25 La concentración de ácido del ácido circulante en
el circuito del Venturi vertical es de aproximadamente 23,4
% en peso de H_2SO_4 , y en el circuito del Venturi horizon
tal y de la torre de rociado es de aproximadamente 23,6 %
en peso de H_2SO_4 . El ácido es retirado del colector 45 a
30 través de la tubería 47, con una temperatura de aproxima

1 damente 70° C, es conducido a través del refrigerante de
ácido 5b, allí es precalentado a alrededor de 88° C en in-
tercambio de calor con el ácido del absorbedor final, ca-
liente a alrededor de 110° C, y desde allí, es bombeado a
5 través de la tubería 48 y de la bomba 49, por la tubería
51 a la tobera 62, y por la tubería 50 a la tobera 63. Por
la tobera 62 son inyectados en la corriente gaseosa alre-
dedor de 150 m³/h de ácido, y en la tobera 63 alrededor de
100 m³/h de ácido. Desde el colector 46 se retira el áci-
10 do, a través de la tubería 52, con una temperatura de apro-
ximadamente 70° C, es conducido al refrigerante de ácido
5.1, allí es precalentado a aproximadamente 77° C en inter-
cambio de calor con el ácido del secador, y es impulsado
a presión a través de la tubería 53 y de la bomba 58 por
15 la tubería 60 a la tobera 64, y por la tubería 59 a la to-
bera 65. A través de la tubería 61 se bombean 121.947
kg/h de ácido al colector 45. Por la tobera 64 se inyec-
tan en la corriente gaseosa aproximadamente 100 m³/h de
ácido, y en la tobera 65 aproximadamente 100 m³/h de áci-
20 do. 103.583 kg/h de ácido, con una concentración de apro-
ximadamente 28,4 % en peso de H₂SO₄, son alimentados a
través de la tubería 33 al colector 17 de la segunda eta-
pa de concentradores.

25 En la segunda etapa de concentradores, como vehí-
culo del vapor de agua se utiliza el gas final resultante
en la instalación de ácido sulfúrico. A través de la tu-
bería 3b, aproximadamente 113.750 Nm³/h de gas final prác-
ticamente exento de vapor de agua, con una temperatura de
alrededor de 110° C, llegan al Venturi vertical 10 de la
30 segunda etapa de concentradores. A través de la boca de

1 unión 11, del Venturi horizontal 12, de la torre de rocío
do 14, del separador 15, y de la tubería 16; aproximadamen
te 144.740 Nm³/h de gas de escape húmedo, cargados con al-
rededor de 24.680 kg/h de H₂O, con una temperatura de apro
5 ximadamente 70° C, son evacuados en una chimenea para gas
final, no representada. La concentración de ácido en el
circuito del Venturi vertical es de aproximadamente 38,9
% en peso de H₂SO₄, y en el circuito del Venturi horizon-
tal y de la torre de rocío es de aproximadamente 32,1 %
10 en peso de H₂SO₄. El ácido es retirado del colector 13,
a través de la tubería 18, con una temperatura de unos 70°
C, es conducido a través del refrigerante de ácido 5a, 1,
allí es precalentado a aproximadamente 93° C en intercam-
bio de calor con el ácido del absorbedor intermedio, ca-
liente a alrededor de 140° C, y desde allí es bombeado a
15 través de la tubería 19 y de la bomba 20 por la tubería
22 a la tobera 28, y por la tubería 21 a la tobera 29. En
la tobera 28 se inyectan en la corriente gaseosa aproxima-
damente 150 m³/h de ácido, y en la tobera 29 aproximadamen
20 te 100 m³/h de ácido. Del colector 17 y a través de la
tubería 24 el ácido es retirado con una temperatura de al
rededor de 70° C, es conducido al refrigerante de ácido
5a, allí es precalentado a alrededor de 91° C en intercam-
bio de calor con el ácido del absorbedor intermedio, ca-
liente a alrededor de 140° C, y desde allí, es bombeado a
25 través de la tubería 24a y de la bomba 25 por la tubería
27 a la tobera 31, y por la tubería 26 a la tobera 30.
En la tobera 31 se inyectan en la corriente gaseosa aproxi
madamente 150 m³/h de ácido, y en la tobera 30 aproximada-
30 mente 100 m³/h de ácido. A través de la tubería 32 se bom

1 bean alrededor de 93.040 kg/h de ácido al colector 13.
78.901 kg/h de ácido concentrado, con una concentración de
aproximadamente 38,9 % en peso de H_2SO_4 y una temperatura
de unos 70° C, son retirados a través de la tubería 23 y
5 conducidos a la instalación de desdoblamiento de ácido.

Ejemplo 3

La figura 7 muestra una instalación de concentra-
ción en una sola etapa, en la que se concentra H_2SO_4 de -
aproximadamente 22,6 % en peso a H_2SO_4 de aproximadamente
10 28,0 % en peso. En el modo de trabajo representado, la can-
tidad de calor necesaria para el precalentamiento del áci-
do y para la concentración del ácido por evaporación es cu-
bierta en una gran parte por aprovechamiento del calor del
ácido producido en una instalación de catálisis no repre-
15 sentada, de modo que, de los aproximadamente 15,0 millones
de Kcal/h totales, sólo unos 5,4 millones de Kcal/h tienen
que ser consumidos como calor ajeno, en forma de vapor a
baja presión.

Aproximadamente 100.000 kg/h de ácido diluído, de
20 aproximadamente 22,6 % en peso, son precalentados desde al-
rededor de 45° C a alrededor de 70° C en un refrigerante
de ácido no representado, y conducidos a través de la tu-
bería 93 al colector 46 de la instalación de concentración.

Por la tubería 37 son conducidos al Venturi verti-
25 cal 38 aproximadamente 18.800 Nm³/h (calculado como producto
seco) de aire, que contienen alrededor de 350 kg/h de vapor
de agua, con una temperatura de aproximadamente 30° C. Por
la tubería 35 se añaden en la boca de unión 39 aproxima-
30 damente 45.000 Nm³/h (calculado como producto seco) de aire,
que contienen aproximadamente 850 kg/h de vapor de agua, con

1 una temperatura de aproximadamente 30° C. Los gases de es-
cape saturados con alrededor de 17.600 kg/h de vapor de -
5 agua abandonan la instalación con una temperatura de apro-
ximadamente 70° C, a través de la boca de unión 39, del
Venturi horizontal 41, de la torre de rociado 42, del se-
parador 43 y de la tubería 44. El gas de escape es condu-
cido a continuación a una torre de condensación 44a, donde
10 por inyección o rociado con agua, que es alimentada a tra-
vés de la tubería 44b, es liberado amplísimamente de va-
por de agua. El agua abandona la torre de condensación
a través de la tubería 44c. El gas de escape, a unos 20°
C, sale de la torre de condensación a través de la tubería
44e, para a continuación ser conducido de nuevo a la ins-
talación de concentración mediante el ventilador 34.

15 La concentración de ácido del ácido circulante,
caliente a aproximadamente 70° C, en el circuito del Ventu-
ri vertical es de aproximadamente 28 % en peso de H_2SO_4 ,
y en el circuito del Venturi horizontal y de la torre de
rociado es de aproximadamente 25 % en peso de H_2SO_4 . El
20 ácido es retirado del colector 45, a través de la tubería
47, con una temperatura de aproximadamente 70° C, es con-
ducido a un refrigerante de ácido no representado, allí
es precalentado a alrededor de 110° C por intercambio de
calor con el ácido caliente del absorbedor, y desde allí,
25 es bombeado a través de la tubería 48 y de la bomba 49
por la tubería 50 a la tobera 63, y por la tubería 51 a la
tobera 62. En la tobera 62 son inyectados en la corrien-
te gaseosa aproximadamente 100 m³/h de ácido, y en la to-
bera 63 aproximadamente 90 m³/h de ácido. Del colector
30 46 y a través de la tubería 52 se retira ácido aproxima-

1 mente al 25 % en peso, con una temperatura de 70° C. Por
la tubería 55 el ácido es conducido al precalentador 56,
allí es precalentado a alrededor de 92° C mediante aproxi
5 madamente 10 toneladas/h de vapor a baja presión, y es ali
mentado a través de la tubería 57 y de la bomba 58 por la
tubería 60 a la tobera 64, y por la tubería 59 a la tobe
ra 65. En la tobera 64 se inyectan en la corriente gaseo
sa aproximadamente 150 m³/h de ácido, y en la tobera 65
aproximadamente 100 m³/h de ácido.

10 A través de la tubería 61 son bombeados aproxima
damente 92,000 kg/h de ácido al colector 45. Aproximada
mente 83.300 kg/h de ácido concentrado a aproximadamente
28 % en peso de H₂SO₄ son retirados a través de la tubc
ría 33.

15 Las ventajas de la invención consisten principal
mente en que es posible aprovechar de un modo rentable pa
ra la concentración de ácidos sulfúricos diluídos que con
tienen sales, el calor en exceso procedente del sistema de
catálisis, incluido el calor que se produce con un nivel
20 de temperatura relativamente bajo. De este modo se puede
evitar o disminuir el consumo de energía primaria cara, o
el empleo de calor con un nivel de temperatura elevado.

25

30

REIVINDICACIONES

Los puntos de Invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

- 1ª.- Procedimiento para la preparación de ácido sulfúrico por transformación catalítica de SO_2 en SO_3 en varios lechos de catálisis, enfriamiento entre los lechos de catálisis de los gases que contienen SO_3 , y absorción del SO_3 en ácido sulfúrico, caracterizado por la combinación de las etapas siguientes: a) combinación de la preparación de ácido sulfúrico con un tratamiento de ácidos sulfúricos diluidos que contienen sales, b) desdoblamiento de los sulfatos resultantes en el tratamiento, y eventualmente desdoblamiento de al menos una parte del ácido sulfúrico diluido, tratado resultante, c) realización de la absorción del SO_3 a partir de los gases de catálisis de la catálisis como absorción en caliente a temperaturas de trabajo de 100 - 200° C, d) expulsión del agua de los ácidos sulfúricos diluidos que contienen sales, por catálisis directa con gases calientes, que consisten en el gas final de la catálisis y/o en gases inertes pobres en agua, que son calentados con calor procedente del sistema de catálisis, e) y eventualmente aportación simultánea de energía térmica procedente del ácido caliente del absorbedor y/o del ácido del secador del sistema de catálisis, por inter

1 cambio indirecto de calor con los ácidos sulfúricos diluídos que contienen sales.

5 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el volumen de los gases utilizados para la expulsión es mayor que el volumen del gas final procedente del último lecho de catálisis, después de la absorción final del SO_3 .

10 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque la concentración del ácido sulfúrico diluído se realiza en varios concentradores dispuestos unos detrás de otros, vistos en el sentido de circulación del gas, con circuitos de ácido separados, con diferentes concentraciones de ácido.

15 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque la concentración de los ácidos en los circuitos de ácido separados disminuye desde la entrada del gas a la salida del gas.

20 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque la operación de concentración del ácido sulfúrico diluído se realiza en por lo menos una etapa de concentradores con concentradores dispuestos unos detrás de otros y entre los concentradores se añaden a la corriente gaseosa aire y/o gas de combustión.

25 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque la operación de concentración del ácido sulfúrico diluído, vista en el sentido de circulación del ácido, se realiza primero al menos en una primera etapa de concentradores con aire y/o gas de combustión, y en la última etapa de concentradores con el gas
30 final, eventualmente con adición de aire y/o de gas de -

1 combustión.

5 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque la operación de concentración del ácido sulfúrico diluido, vista en el sentido de circulación del ácido, se realiza primero al menos en una primera etapa de concentración con el gas final, eventualmente con adición de aire y/o de gas de combustión, y en la última etapa de concentración se realiza con aire y/o gas de combustión.

10 8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque la operación de concentración del ácido sulfúrico diluido se realiza en varias etapas de concentradores, con circuitos de ácido conectados en paralelo.

15 9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado porque después de la operación de concentración, o entre etapas de concentradores, se separan las sales desde el ácido.

20 10ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque al menos una parte del calor del gas resultante en la instalación de catálisis después de una absorción intermedia, es aprovechado para el calentamiento de los gases utilizados en la expulsión del agua desde el ácido sulfúrico diluido.

25 11ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 10ª, caracterizado porque el calor resultante en el ácido del secador, en el secado de los gases que pasan al sistema de catálisis, es aprovechado al menos para una parte del calentamiento del ácido sulfúrico diluido, antes de su entrada en la etapa de concentradores.

30

1 12ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a
11ª, caracterizado porque la energía térmica resultante en
la absorción del SO_3 procedente de los gases calientes de
catálisis en el ácido del absorbedor, es utilizada al menos
5 en parte para el calentamiento del ácido sulfúrico diluido
en los circuitos de ácido de las etapas de concentradores.

10 13ª.- Procedimiento según la reivindicación 12ª, ca-
racterizado porque una parte de la energía térmica resultan-
te en la absorción del SO_3 procedente de los gases calien-
tes de catálisis en el ácido del absorbedor es aprovechada
para el calentamiento del ácido sulfúrico diluido, antes de
su entrada en las etapas de concentradores.

15 14ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a
13ª, caracterizado porque la energía térmica que falta pa-
ra un grado de concentración deseado del ácido sulfúrico
diluido se logra por adición de calor ajeno a las corrien-
tes de gases, antes de las etapas de concentradores, y/o a
las corrientes de gases entre los concentradores de las eta-
pas de concentradores.

20 15ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a
14ª, caracterizado porque la energía térmica que falta pa-
ra un grado de concentración deseado del ácido sulfúrico
diluido es introducida por calentamiento de los ácidos sul-
fúricos diluidos, en los circuitos de ácido de las etapas
25 de concentradores.

 16ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 9ª a
15ª, caracterizado porque las sales separadas en el proce-
so total son deshidratadas antes de la adición en el desdo-
blamiento.

30 17ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª -

1 a 16ª, caracterizado porque las operaciones de concentra-
ción se realizan, al menos en parte, en aparatos Venturi.

5 18ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª
a 17ª, caracterizado porque la operación de concentración
se realiza con depresión.

19ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª
a 18ª, caracterizado porque, después de una operación de
concentración, el contenido de agua de los gases se redu-
ce mediante separación de agua por condensación.

10 20ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª
a 19ª, caracterizado porque el desdoblamiento del ácido
que contiene sales y/o de las sales se realiza con oxígeno
o con gases enriquecidos en oxígeno.

15 21ª.- Procedimiento para la preparación de ácido
sulfúrico.

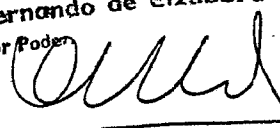
Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede, representado en los dibujos que se acompañan y para
los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de veintinueve hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 JUN 1976

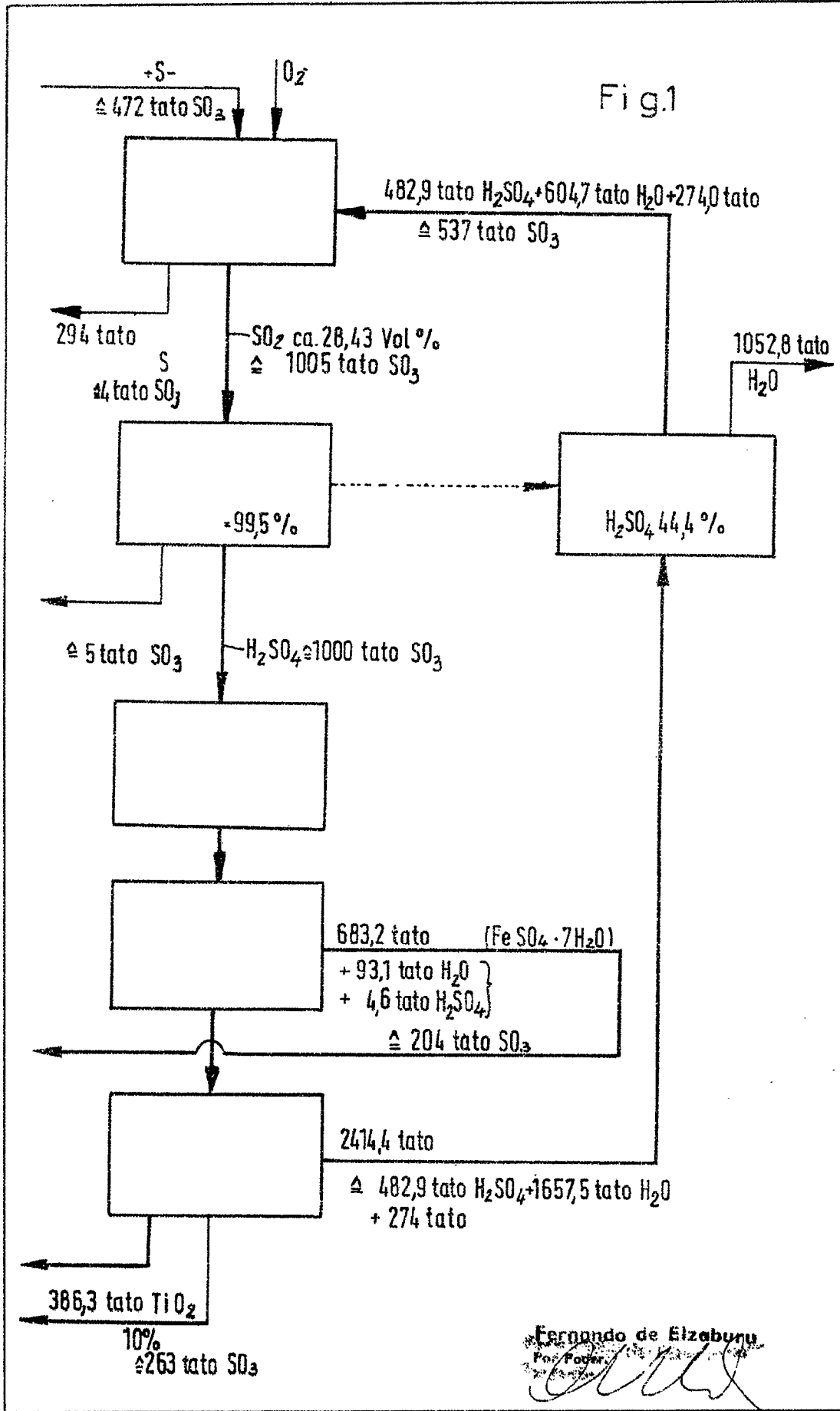
P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder

25 

30

Fig.1



Fernando de Elizaburu
 Pro. Pover

Fig.2

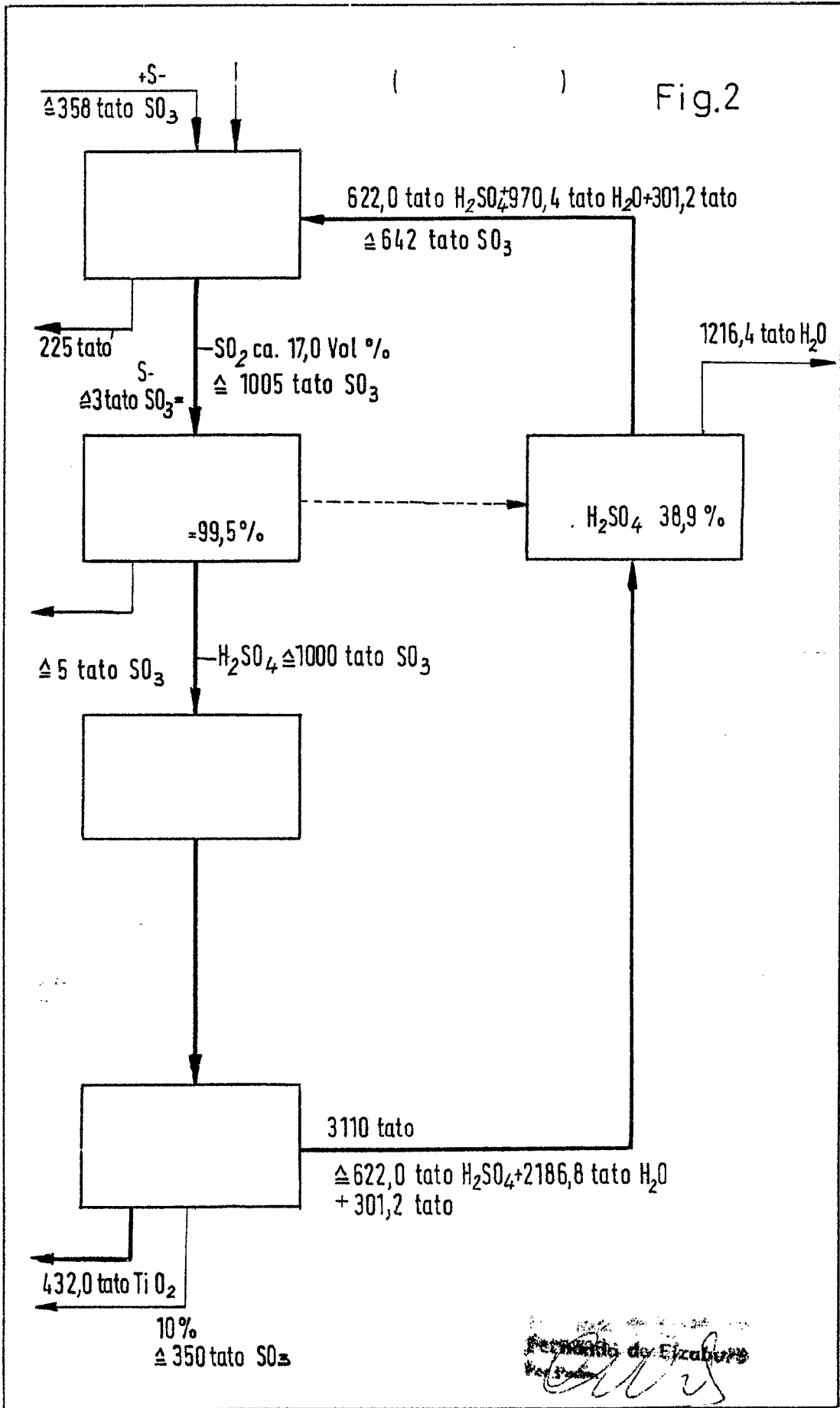


Fig.3

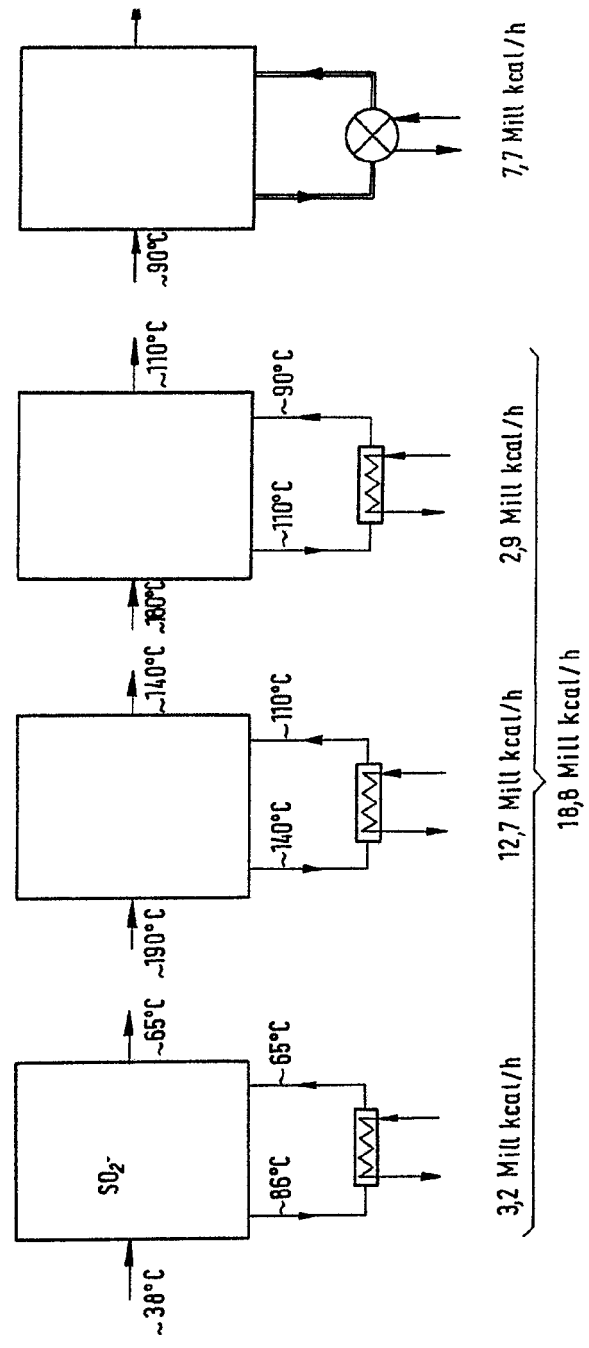
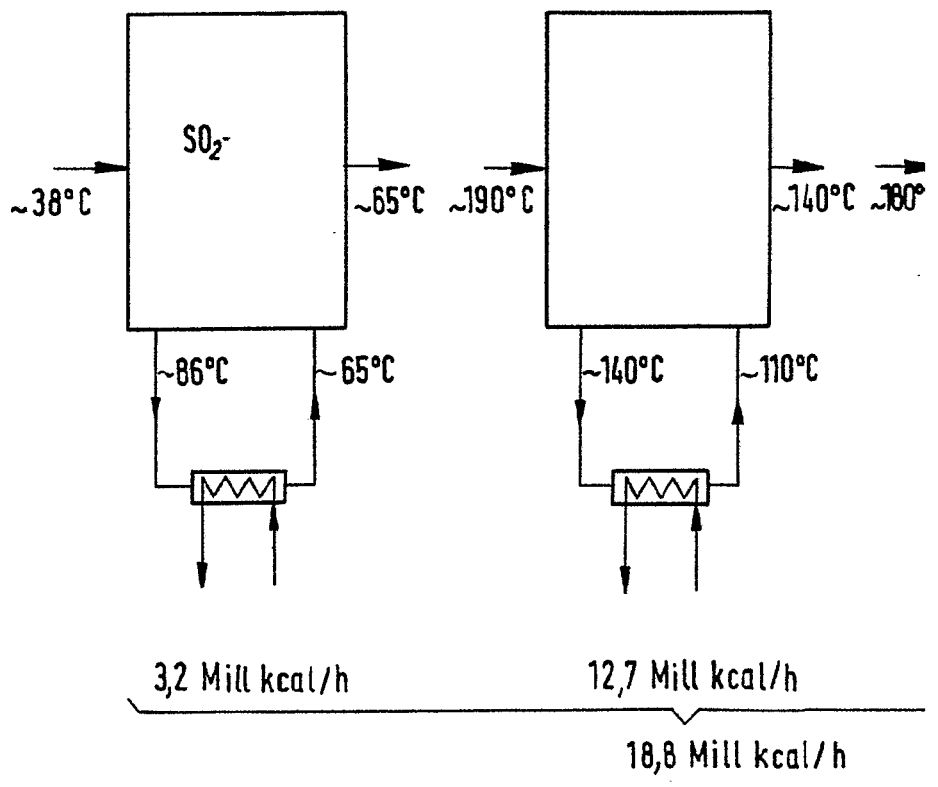
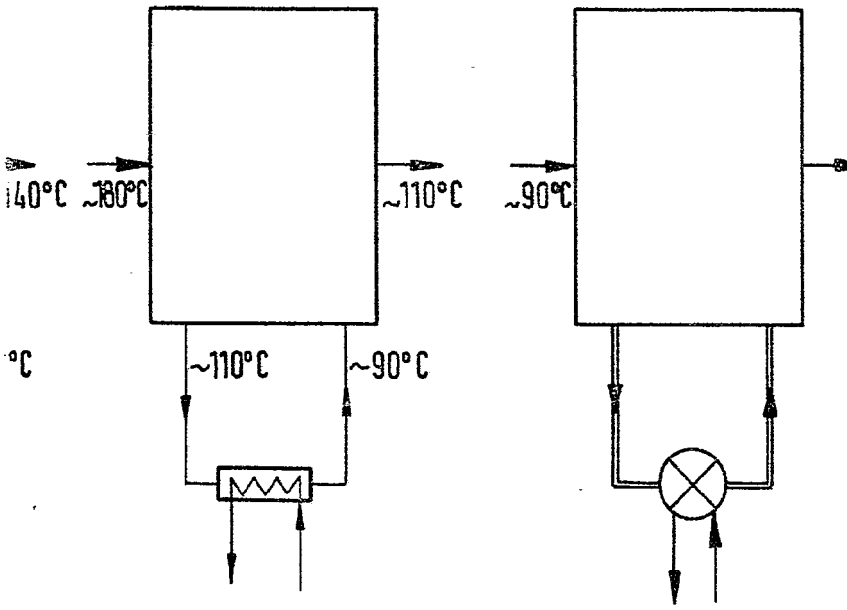


Fig.3





2,9 Mill kcal/h

7,7 Mill kcal/h

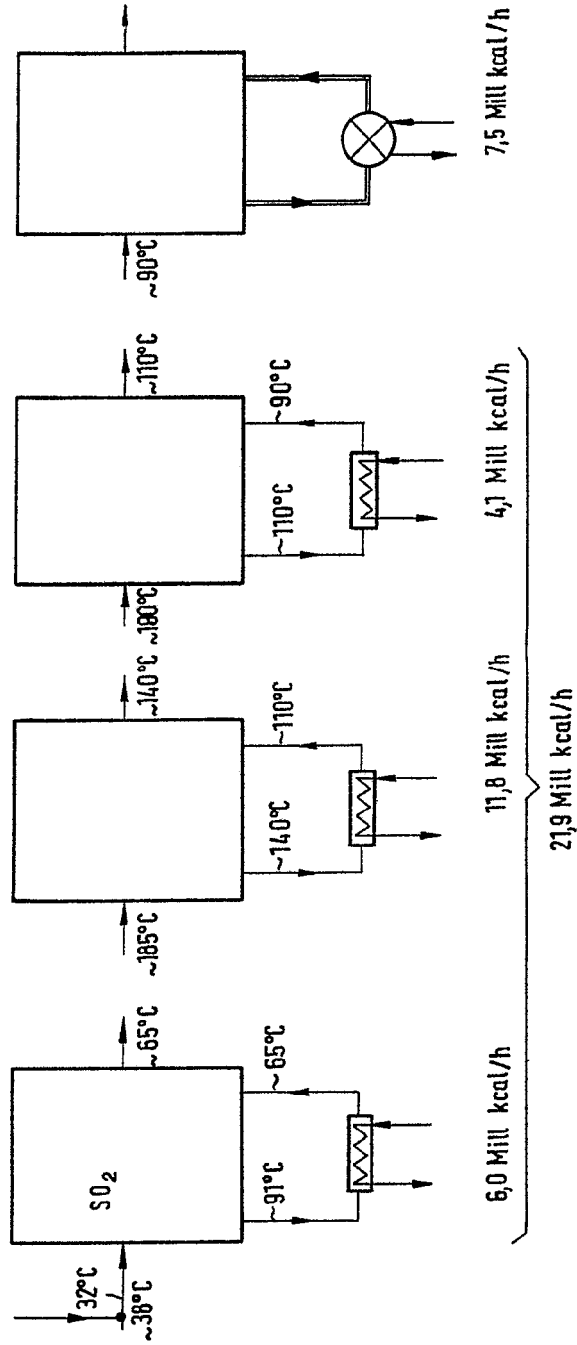
al/h

Fig.4

1000 tata SO_3

17,0 Vol% SO_2 , 15,0 Vol% O_2 , N_2+CO_2
- 6,75 Vol%

SO_2

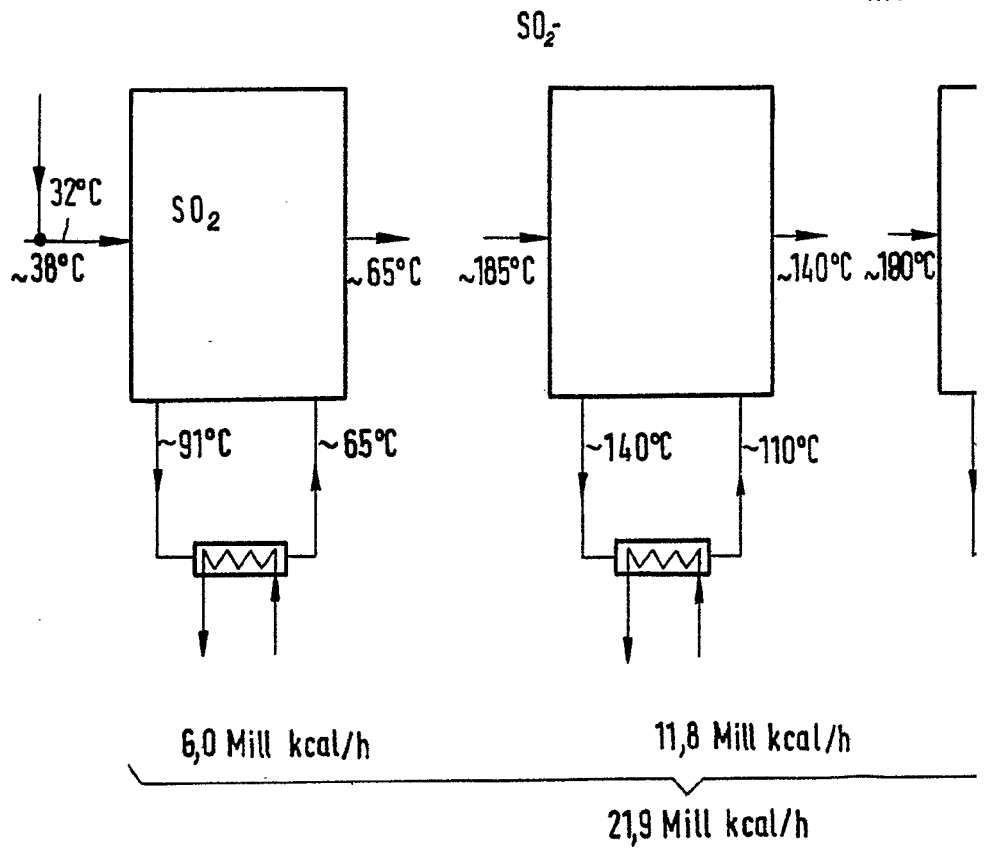


Handwritten signature and date: 1960

Fig.4

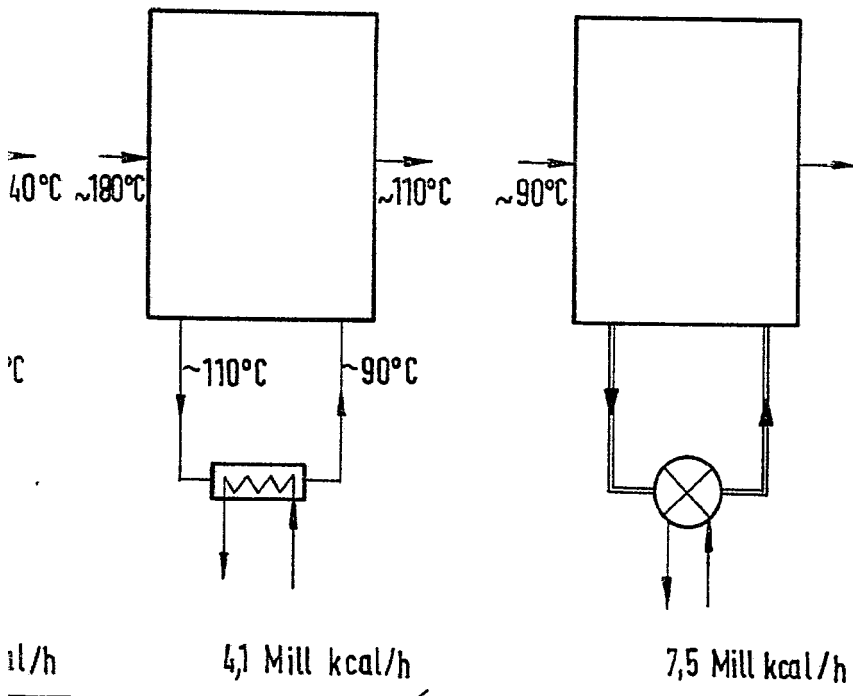
1000 tato SO₃

17.0 Vol %



to SO₃

17,0 Vol % SO₂, 1,50 Vol % O₂, N₂+CO₂
- 8,75 Vol %



Escuela de Ingeniería

[Handwritten signature]

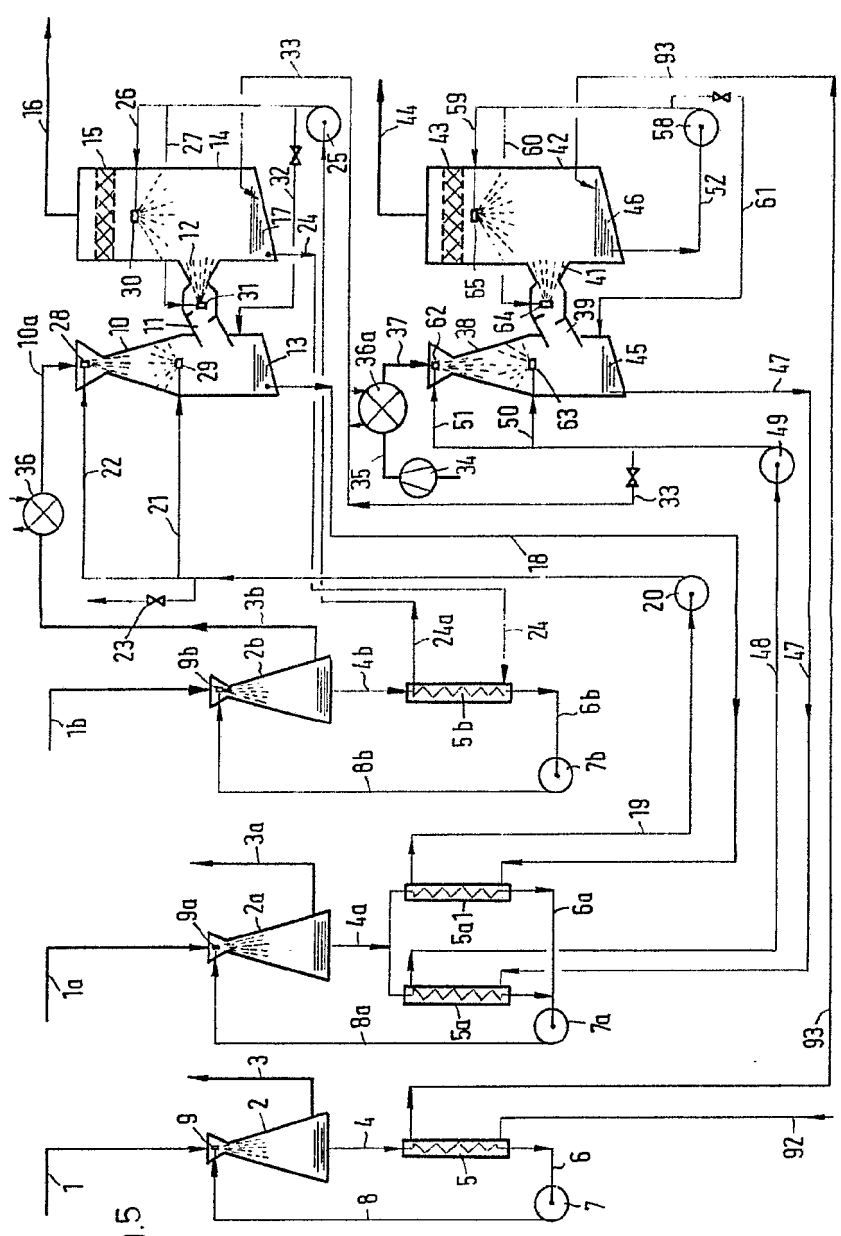
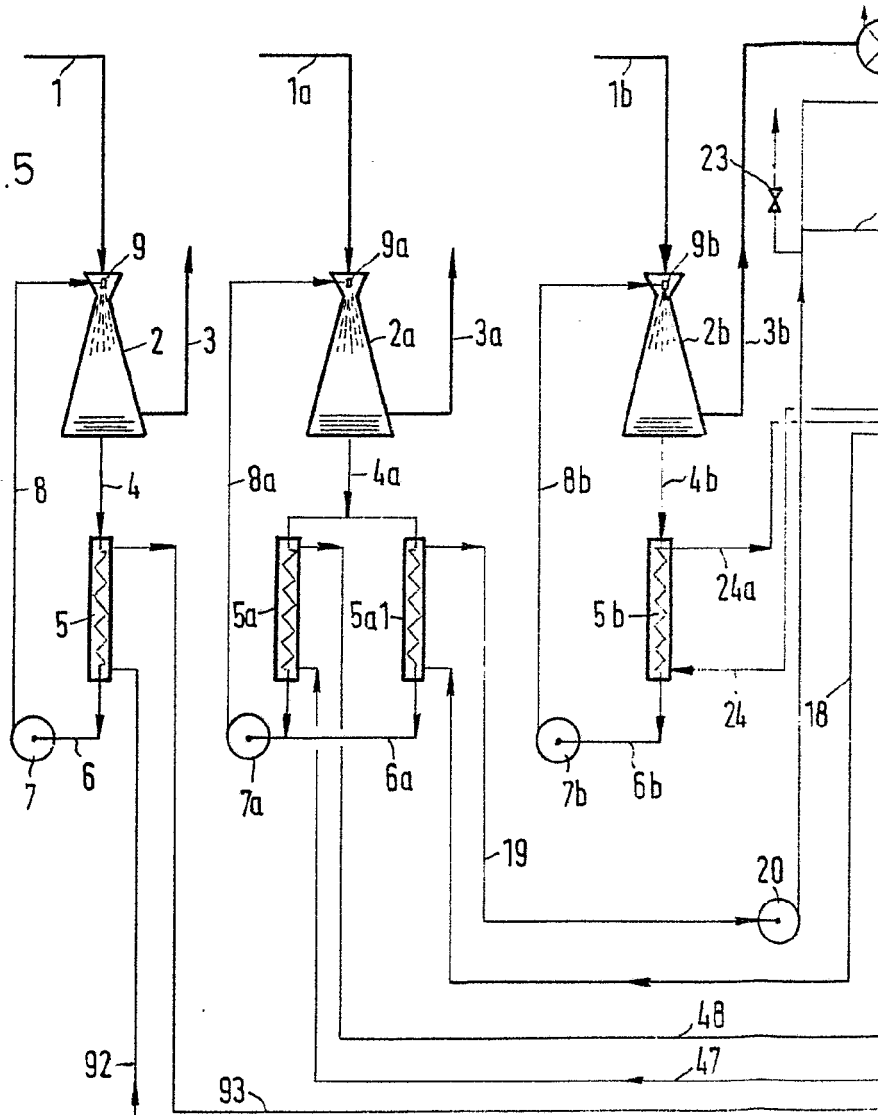
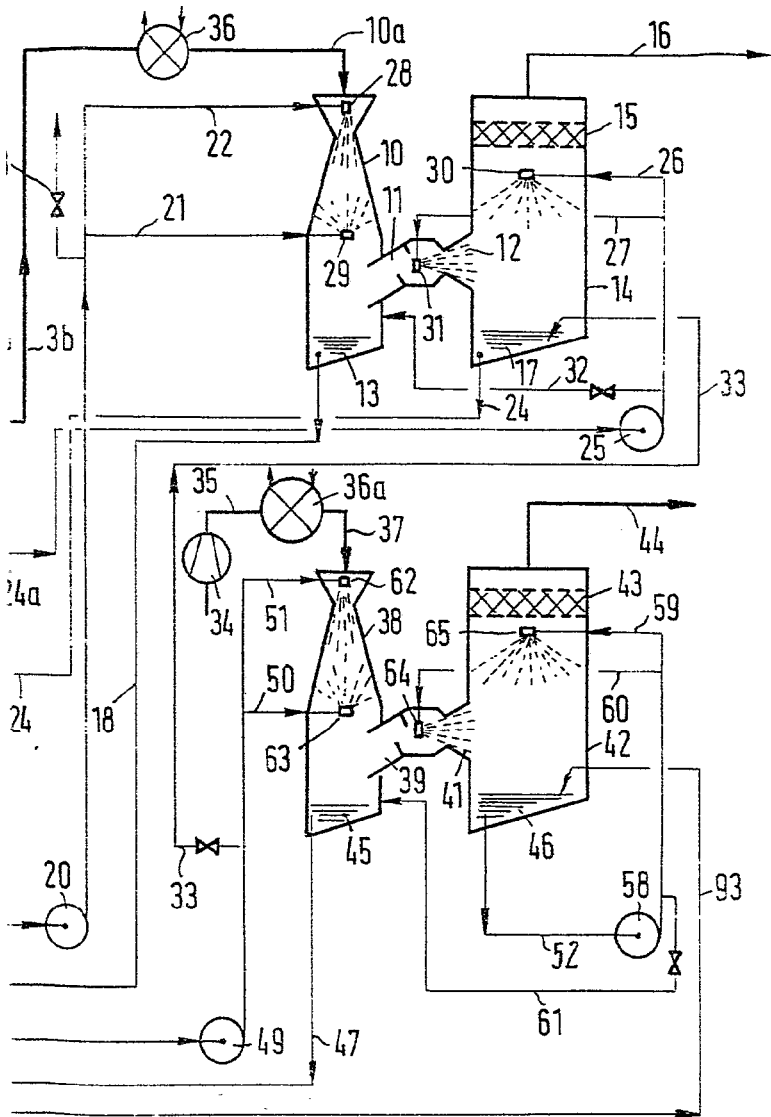


Fig.5

Farydyg dy Siszbuta
Pawel 1988

Fig.5





Ferrugido de Eizabore
Por Poder

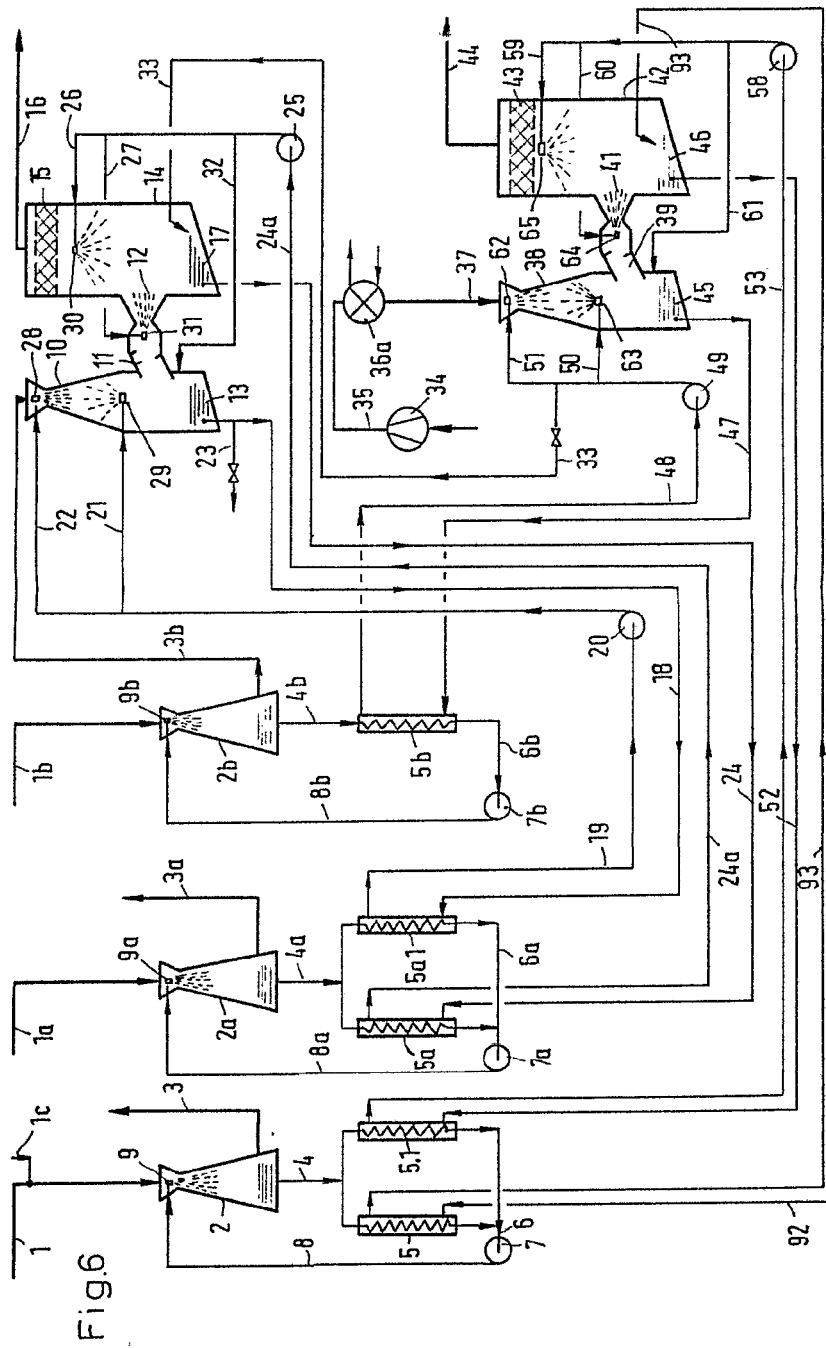
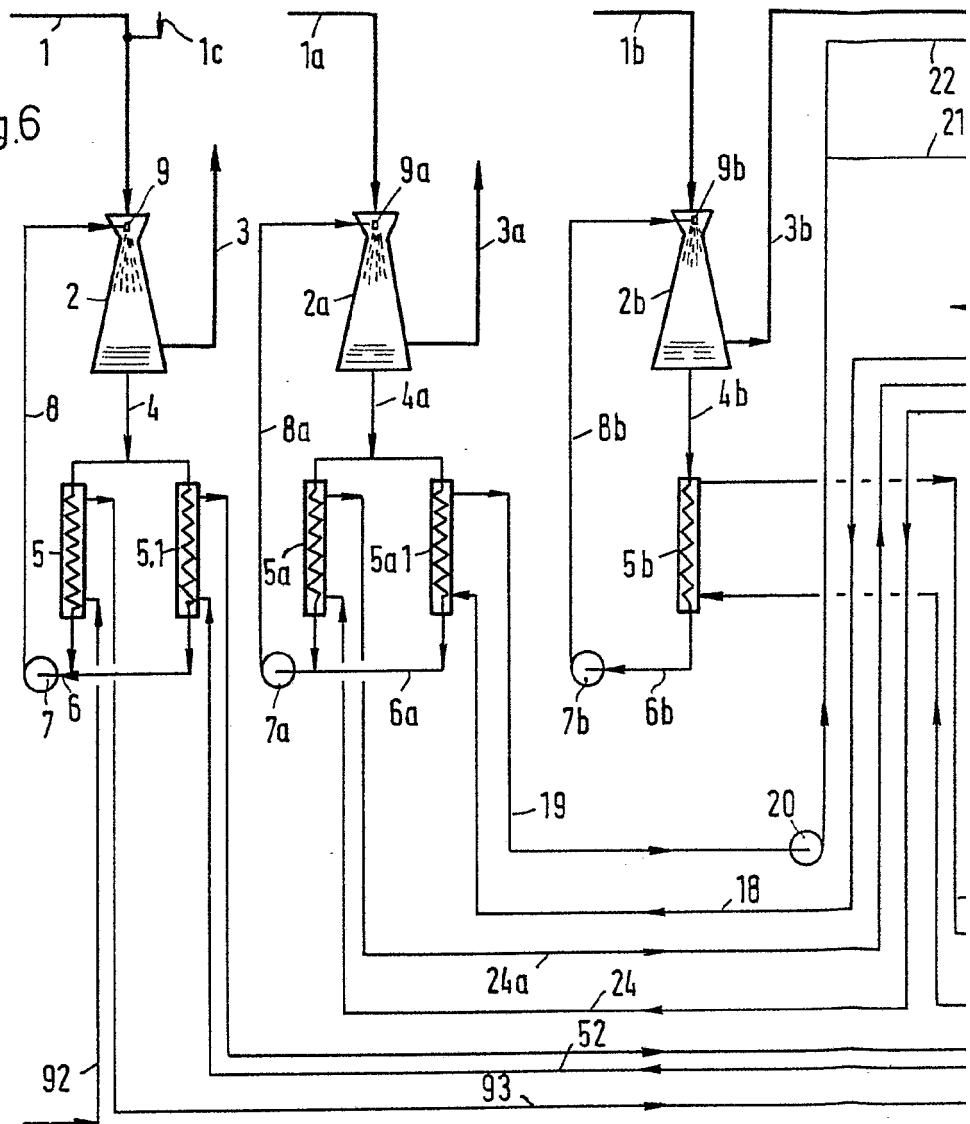
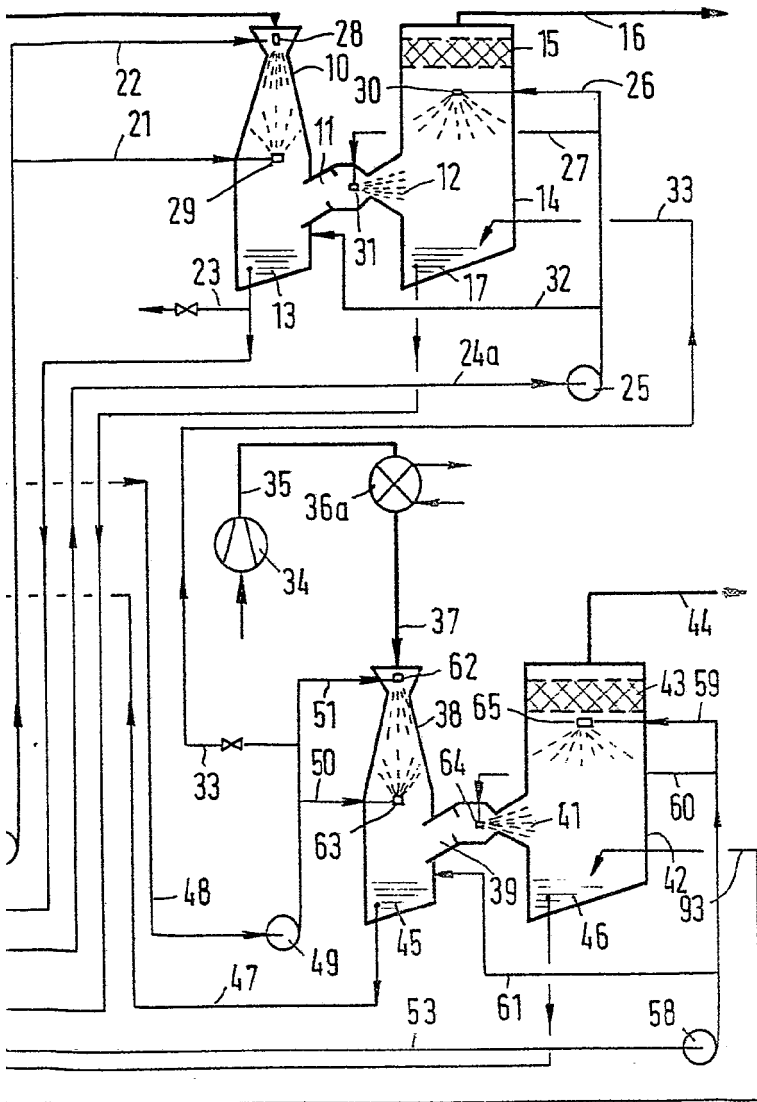


Fig.6

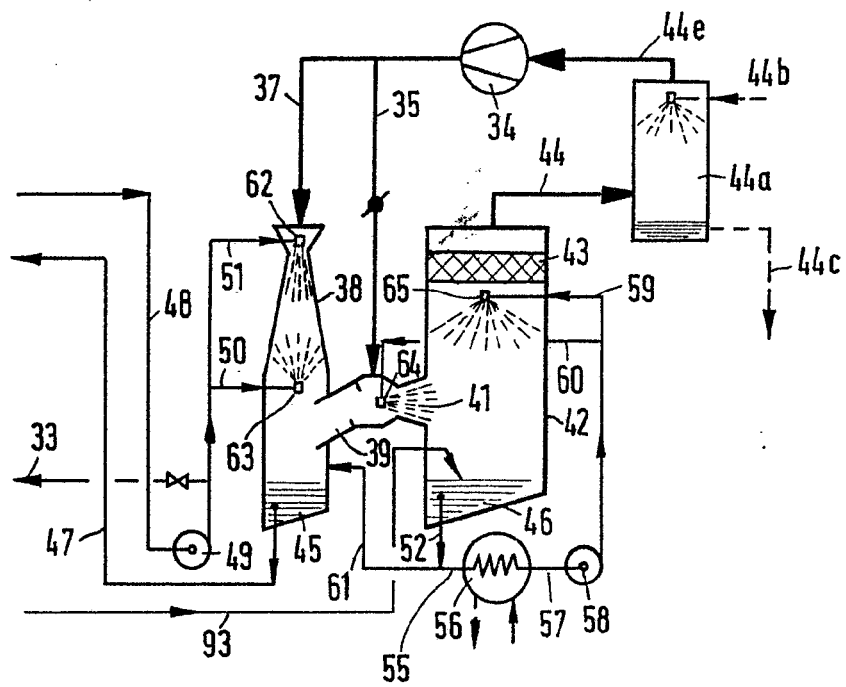
Fig.6





Patented in France

Fig.7



Fernando de Elizaburu

Per. T. 10/10/1971

[Handwritten signature]