

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 805 725**

51 Int. Cl.:

C01B 17/78 (2006.01)

C01B 17/79 (2006.01)

C01B 17/80 (2006.01)

B01J 19/00 (2006.01)

B01D 53/14 (2006.01)

C01B 17/765 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.10.2016 PCT/EP2016/075492**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.05.2017 WO17076673**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2016 E 16784921 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2020 EP 3371101**

54 Título: **Método y diseño de planta para la reducción de las emisiones de óxidos de azufre de puesta en marcha en la producción de ácido sulfúrico**

30 Prioridad:

06.11.2015 DK 201500697

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

15.02.2021

73 Titular/es:

**HALDOR TOPSØE A/S (100.0%)
Haldor Topsøes Allé 1
2800 Kgs. Lyngby, DK**

72 Inventor/es:

**GRANROTH, MÅRTEN NILS RICKARD;
SØRENSEN, PER AGGERHOLM y
CHRISTENSEN, KURT, AGERBÆK**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 805 725 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

Método y diseño de planta para la reducción de las emisiones de óxidos de azufre de puesta en marcha en la producción de ácido sulfúrico

5 La presente invención se refiere a un método y a un diseño de planta para la reducción de las emisiones de puesta en marcha de óxidos de azufre, es decir SO₂, SO₃ y H₂SO₄, en la producción de ácido sulfúrico.

10 Las plantas de ácido sulfúrico pueden producir básicamente tres tipos de emisiones gaseosas nocivas (y por tanto reguladas): dióxido de azufre (SO₂), trióxido de azufre (SO₃) y ácido sulfúrico (H₂SO₄). Tanto el SO₃ como el H₂SO₄ se emiten como neblina de ácido sulfúrico de tamaño micrométrico o submicrométrico, porque el SO₃ reacciona rápidamente con el vapor de agua presente en el aire ambiental o en el gas de proceso para producir H₂SO₄. Aunque esencialmente todas las plantas de ácido sulfúrico tienen limitaciones de emisiones durante el funcionamiento continuo, los requisitos de regulación durante la puesta en marcha de la planta varían ampliamente. 15 Estas emisiones de puesta en marcha están obteniendo todavía más atención tanto por parte de las autoridades reguladoras como por parte de los productores de ácido sulfúrico.

20 Durante la puesta en marcha de la planta, el catalizador en el convertidor de ácido sulfúrico catalítico está en un estado de transición de temperaturas más frías a condiciones de funcionamiento óptimo regulares. Cuando el SO₂ se pasa en primer lugar por el catalizador, las emisiones de SO₂ pueden aumentar hasta por encima de 1000 ppm durante varios minutos hasta que se establecen perfiles de temperatura regulares. También durante la puesta en marcha, dado que el ácido sulfúrico en las torres de absorción se calienta hasta temperaturas de funcionamiento óptimo normales, la eficiencia de absorción de SO₃ es menor y puede verse un penacho de ácido persistente desde la chimenea de la planta hasta que la temperatura del ácido es suficientemente alta.

25 Las diferentes estrategias conocidas en la técnica para reducir las emisiones de SO₂ y H₂SO₄ durante la puesta en marcha incluyen selección de catalizador, purga de catalizador y precalentamiento, precalentamiento simultáneo de lechos de catalizador, precalentamiento del ácido sulfúrico, eliminación del aerosol de ácido y lavado de óxido de azufre. Estas estrategias, por ejemplo, se describen o al menos se mencionan en los documentos WO 2012/068336 A1, WO 2005/105666 A1, US 7.820.134 B2, WO 2009/065485 A1, US 2010/0015035 A1, DE 102 49 782, US 30 2008/0056971 A1, US 5.344.614 B2 y WO 2015/058804 A1.

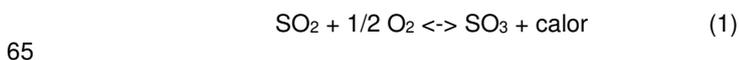
35 El documento WO 2005/105666 da a conocer un proceso y una planta para producir ácido sulfúrico a partir de gases ricos en SO₂. El gas de contacto se produce mediante la combustión de azufre elemental con oxígeno. El gas de contacto se suministra a la primera fase de contacto que contiene el catalizador con una temperatura de al menos 450°C.

40 El documento US 4.296.088A da a conocer técnicas de intercambio de calor para la oxidación catalítica de componentes de azufre a trióxido de azufre. En el proceso, los componentes de azufre pasan a través de una pluralidad de zonas independientes conectadas espacialmente en serie, siendo cada zona o bien una zona de reacción catalítica o bien una zona de intercambio de calor no catalizada, y habiendo al menos una zona catalítica en contacto indirecto con el medio de intercambio de calor y una de dichas zonas de intercambio de calor.

45 Per A. Sorensen *et al.*: "New dynamic models for simulation of industrial SO₂ oxidation reactors and wet gas sulfuric acid plants", Chemical Engineering Journal, vol. 278, 1 de octubre de 2015 (01/10/2015), páginas 421-429, dan a conocer una simulación de rendimiento de planta durante la puesta en marcha y la parada en el proceso de producción de ácido sulfúrico a partir de gases que contienen azufre.

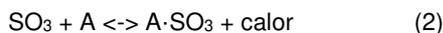
50 La atención aumentada sobre las emisiones durante la puesta en marcha de plantas de ácido sulfúrico exige una mejor comprensión de la dinámica de las plantas y los fenómenos que controlan las emisiones de SO₂ y neblina de ácido. Normalmente, las plantas de ácido sulfúrico se diseñan estableciendo balances de masa y de calor en estado estacionario para la planta, y los volúmenes de los equipos y de los catalizadores se dimensionan basándose en modelos en estado estacionario de funcionamientos de unidades individuales. Sin embargo, durante la puesta en marcha, la parada y el cambio de alimentación de entrada, los modelos en estado estacionario pueden ser 55 inadecuados para el diseño y la predicción del rendimiento de la planta, y por tanto se requiere un modelado transitorio.

60 En las plantas de ácido sulfúrico modernas pueden conseguirse emisiones muy bajas de SO₂ y H₂SO₄ durante el funcionamiento estable, si la planta se diseña y se mantiene de manera apropiada. La emisión de SO₂ mínima se determina principalmente por el convertidor de ácido sulfúrico catalítico, y se ve afectada por el equilibrio de la reacción de oxidación de SO₂ (1), las temperaturas de entrada de lecho, la distribución del gas y las cantidades y actividades de los catalizadores en los lechos de convertidor.



Durante la puesta en marcha de un convertidor de ácido sulfúrico, los lechos catalíticos se precalientan con aire caliente antes de la introducción del gas de alimentación de SO₂. Este precalentamiento es necesario con el fin de “prender” el catalizador de oxidación de SO₂ antes de introducir el SO₂ en el convertidor. La temperatura de ignición representa la temperatura de gas de entrada más baja para una situación de funcionamiento adiabático especificada que sostendrá una aproximación bastante cercana al equilibrio en la salida. El catalizador de pentóxido de vanadio (V₂O₅) importante industrialmente es un catalizador de “fase líquida soportada” (SLP), en el que la fase activa es una mezcla de sales líquida que llena parcialmente los poros de un soporte poroso. A la temperatura de ignición, la mezcla de sales en el catalizador se funde y disuelve parte del vanadio como compuestos de vanadio (V) activos y también permite la disolución y difusión de los gases (SO₂, O₂ y SO₃) en el líquido. La temperatura de ignición está normalmente en el intervalo de 320-380°C dependiendo del tipo de catalizador. A medida que la temperatura se aproxima a la temperatura de ignición, el SO₃ atrapado en el catalizador durante la parada puede liberarse, pasar a través de los intercambiadores de calor y generar un penacho blanco azulado de aerosoles de ácido submicrométricos. Tras la fase de precalentamiento, el gas de SO₂ se alimenta al convertidor. A menudo, los catalizadores precalentados no estarán a sus temperaturas de funcionamiento óptimo, lo que puede dar como resultado emisiones de SO₂ considerables durante un periodo de tiempo, porque no se convierte todo el SO₂ en SO₃. Inicialmente, el SO₂ se alimenta por tanto normalmente al convertidor a concentraciones menores, en comparación con las especificaciones de diseño, y entonces se aumentan lentamente hasta la capacidad completa. Así, el precalentamiento con aire caliente y la posterior introducción de gas de SO₂ a una temperatura de catalizador relativamente baja conducen conjuntamente a emisiones aumentadas de SO₂ y SO₃ en comparación con las emisiones en estado estacionario.

El comportamiento dinámico del convertidor catalítico es de gran importancia en estas situaciones. La oxidación catalítica de SO₂ a SO₃ según la reacción (1) es una reacción exotérmica y reversible, que se lleva a cabo en lechos adiabáticos fijos de un catalizador de ácido sulfúrico. Tales catalizadores se basan en óxidos de vanadio promovidos con sulfatos de metales alcalinos sobre un soporte de sílice poroso inactivo. En estos catalizadores de fase líquida soportada, la oxidación de SO₂ tiene lugar como una reacción homogénea en una película líquida que cubre la superficie interna del material de soporte. Una propiedad especial de estos catalizadores es su capacidad de absorción significativa para óxidos de azufre. La absorción es exotérmica y puede escribirse formalmente como



donde A indica una especie en la masa fundida que puede unirse químicamente a SO₃. En condiciones de funcionamiento, los óxidos de azufre se unen principalmente como los piro-sulfatos de metales alcalinos M₂S₂O₇ y M₂S₃O₁₀ (M = Na, K, Cs), pero si el catalizador se sopla con aire caliente durante un largo tiempo, entonces hasta el 10% del peso del catalizador se desorbe como SO₂/SO₃, dejando los metales alcalinos atrás como sulfatos M₂SO₄. El propósito principal de calentar inicialmente una planta de ácido sulfúrico con aire caliente es llevar los lechos de catalizador por encima de las temperaturas mínimas requeridas para la oxidación de SO₂ a SO₃. Sin embargo, durante este calentamiento, algo de SO₃ se desorbe del catalizador debido a la presión parcial de SO₃ que resulta del lado izquierdo de la reacción (2). Parte de la estela de SO₃ del convertidor catalítico se emitirá a través de la chimenea. Esto se debe a que el absorbedor de SO₃ aguas abajo no está funcionando eficientemente durante la puesta en marcha.

Una vez que los lechos catalíticos se calientan suficientemente, se alimenta gas que contiene SO₂ y O₂ al convertidor catalítico. La mayoría del SO₂ se oxidará a SO₃ según la reacción (1), pero en comparación con el funcionamiento en estado estacionario se experimenta una estela de SO₂ excesiva durante la puesta en marcha debido a perfiles temperatura desfavorables en los lechos catalíticos. Esta estela de SO₂ se emitirá a través de la chimenea.

La manera convencional de minimizar la estela de SO₃ durante la puesta en marcha es purgar el convertidor con aire caliente durante la parada. Este procedimiento desorbe SO₃ del catalizador y desplaza la reacción (2) a la izquierda, reduciendo así la cantidad de SO₃ libre en el catalizador. Aunque este método reduce la liberación de SO₃ en la posterior situación de puesta en marcha, se requiere un largo tiempo de parada y un alto consumo de energía para el calentamiento del aire, lo que no es rentable para la planta de ácido sulfúrico.

La manera convencional de minimizar la estela de SO₂ durante la puesta en marcha es usar un largo periodo de calentamiento de aire para asegurar temperaturas de catalizador suficientemente altas para la conversión de SO₂ y un aumento lento de la alimentación de SO₂. Esto requiere un largo tiempo de puesta en marcha y un alto consumo de energía para el calentamiento del aire, lo que de nuevo no es rentable para la planta de ácido sulfúrico.

La idea subyacente a la presente invención es usar uno o más de los lechos catalíticos finales como absorbentes para SO₂ y SO₃ durante la puesta en marcha usando una o más purgas independientes, o bien por separado o bien simultáneamente, de uno o más lechos antes del lecho final con aire caliente durante la parada previa.

Por tanto, la presente invención se refiere a un método para la reducción de las emisiones de SO₂, SO₃ y H₂SO₄ de puesta en marcha en la producción de ácido sulfúrico, en el que se convierte SO₂ en SO₃ en n lechos de catalizador sucesivos, donde n es un número entero > 1, en el que

- los lechos catalíticos finales se usan como absorbentes para SO₂ y SO₃ durante el procedimiento de puesta en marcha,

5 - en el que uno o más de los m lechos aguas abajo del primer lecho se purgan, o bien por separado o bien simultáneamente, con gas caliente, donde m es un número entero > 1 y m < n, durante la parada previa, y

- una purga independiente con gas caliente se usa en el lecho final.

10 Esto significa que, en lugar de usar una purga independiente en un lecho aguas abajo específico, es posible purgar dos o más lechos aguas abajo, o bien por separado o bien simultáneamente, y obtener todavía buenos resultados.

Preferiblemente, la purga independiente con gas caliente se usa en el lecho antes del lecho final, alimentando el gas desde el lecho purgado al lecho final.

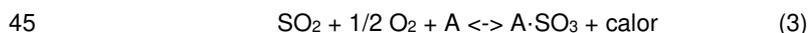
15 Además, la invención se refiere a un diseño de planta de ácido sulfúrico dotado de medios para asegurar emisiones de puesta en marcha reducidas de SO₂, SO₃ y H₂SO₄, comprendiendo dicho diseño de planta n lechos de catalizador sucesivos, donde n es un número entero > 1, en el que los lechos catalíticos finales se usan como absorbentes para SO₂ y SO₃ durante el procedimiento de puesta en marcha, y en el que dichos medios comprenden el uso de una purga independiente con gas caliente de m lechos, donde m es un número entero > 1 y m < n, durante la parada previa.

20 Este purgado independiente, que constituye el punto crucial de la presente invención, se ilustra en la Fig. 1, que también ilustra el funcionamiento normal y el purgado de parada normal. Las tres situaciones se ilustran para un diseño de planta que comprende cuatro lechos de catalizador (es decir n = 4).

En la Fig. 2, la purga independiente según la invención se compara con la purga directa de la técnica anterior.

30 Normalmente, el SO₃ se purga del catalizador durante la parada haciendo pasar aire caliente a la entrada del convertidor y a través de todos los lechos de catalizador conectados en serie. El calor se suministra principalmente mediante el calor residual acumulado en el extremo frontal de la planta (por ejemplo, quemador de azufre, caldera(s), conductos, etc.). Sin embargo, debido a la reacción (2) anterior, el SO₃ liberado de los lechos superiores se acumulará en el lecho final. Si el purgado no es suficientemente largo, o si las temperaturas son demasiado bajas para que la reacción (2) se dirija a la izquierda, entonces la desorción de SO₃ cesará. En consecuencia, la concentración de SO₃ libre en el lecho final es alto en la siguiente puesta en marcha, lo que conducirá a emisiones de SO₃ tal como se describió anteriormente.

35 En el proceso y la planta según la invención se cambia el procedimiento de parada. El aire caliente usado para purgar los lechos de catalizador superiores no se envía al lecho de catalizador final, sino en su lugar a una torre de absorción de SO₃ antes de pasar a la chimenea. El lecho de catalizador final se purga por separado con aire caliente y, como resultado, el lecho final desorbe SO₃ y desplaza la reacción (2) a la izquierda. Durante la siguiente puesta en marcha, el lecho de catalizador final deficiente en azufre actuará como filtro de óxidos de azufre y absorberá tanto SO₂ como SO₃ debido a la reacción (2) y a la reacción



donde A es una especie en la masa fundida que puede unirse químicamente a SO₃ tal como se mencionó anteriormente.

50 De esta manera se reducen las emisiones de SO₂ y SO₃ durante la puesta en marcha, y la planta puede ponerse en marcha más rápidamente sin violar los límites de SO₂ y SO₃ para un funcionamiento transitorio.

55 La tasa de la reacción (1) es muy baja para catalizadores a base de vanadio a temperaturas por debajo de 370-400°C dependiendo del tipo de catalizador y la composición de gas específicos. Ahora se ha encontrado sorprendentemente que la tasa de la reacción (3) es alta, incluso a bajas temperaturas, para un catalizador deficiente en azufre que puede eliminar SO₂ a temperaturas muy por debajo de 350°C.

60 En cuanto al catalizador, un catalizador preferido comprende un compuesto de vanadio(V) tal como V₂O₅, azufre en forma de sulfato, piro-sulfato, tri- o tetrasulfato, y metales alcalinos, tales como Li, Na, K, Rb o Cs, sobre un portador poroso. El portador poroso del catalizador es preferiblemente dióxido de silicio (SiO₂) con menos del 10% en peso, preferiblemente menos del 5% en peso, más preferiblemente menos del 2% en peso y lo más preferiblemente menos del 1% en peso de alúmina.

65 Se prefiere que el contenido en metales alcalinos del catalizador sea del 2-25% en peso, más preferiblemente del 4-20% en peso y lo más preferiblemente del 8-16% en peso.

Un catalizador preferido contiene el 1-15% en peso, preferiblemente el 2-12% en peso y lo más preferiblemente el 4-10% en peso de un compuesto de vanadio(V) tal como V_2O_5 .

5 Además, se prefiere que el catalizador contenga el 1-25% en peso, más preferiblemente el 2-20% en peso y lo más preferiblemente el 3-18% en peso de azufre en forma de sulfato, piro-sulfato, tri- o tetra-sulfato. Se prefiere incluso más que el catalizador contenga el 4-16% en peso de azufre, especialmente el 4-10% en peso de azufre, en forma de sulfato, piro-sulfato, tri- o tetra-sulfato.

10 Se prefiere que el gas caliente sea aire alimentado al lecho final a una temperatura de 0-650°C, preferiblemente 400-600°C.

La invención se ilustra adicionalmente en el siguiente ejemplo.

15 Ejemplo

Usando el método y el diseño de planta según la invención, las emisiones de SO_2 y SO_3 se reducen durante la puesta en marcha y la planta puede ponerse en marcha más rápidamente sin violar los límites de SO_2 y SO_3 para un funcionamiento transitorio. Esta reducción de emisiones se ilustra en la Fig. 2.

20 La base del ejemplo es un modelo transitorio para el funcionamiento dinámico de un convertidor de SO_2 publicado por Sørensen *et al.* (Chemical Engineering Journal 278 (2015), 421-429). El modelo matemático es capaz de predecir los cambios que se producen en un convertidor de SO_2 debido a cambios en las condiciones de funcionamiento, porque puede predecir los cambios dinámicos en la temperatura del convertidor y el contenido en azufre del catalizador.

25 En este ejemplo, una planta de absorción doble 3+1 se purga con 450°C durante 8 horas antes de desconectar el suministro de aire. Se asume posteriormente que la planta está parada durante un periodo de tiempo no específico y que los lechos vuelven a calentarse hasta temperaturas de 550°C, 460°C, 420°C y 380°C, respectivamente, antes de la introducción del gas de alimentación de SO_2 .

30 Las curvas en la Fig. 2 muestran la emisión de SO_2 en ppm en función del tiempo transcurrido (en horas) tanto para la purga directa como para la realización de purga independiente. Se observa claramente a partir de las curvas que la purga directa provoca una emisión de SO_2 sustancial inmediatamente después de introducir el gas de alimentación. En el plazo de minutos tras la introducción de gas de alimentación, la emisión de SO_2 aumenta hasta 300 ppm, mientras que la purga independiente según la invención conduce a una emisión de SO_2 mucho menor, especialmente durante la primera media hora tras la introducción de gas de alimentación. Solo tras alrededor de 1,5 horas desde la introducción de gas de alimentación, las dos curvas se aproximan al mismo nivel de emisión de SO_2 .

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un método para la reducción de emisiones de SO_2 , SO_3 y H_2SO_4 de puesta en marcha en la producción de ácido sulfúrico, en el que se convierte SO_2 en SO_3 en n lechos de catalizador sucesivos, donde n es un número entero >1 , en el que
- los lechos de catalizador finales se usan como absorbentes para SO_2 y SO_3 durante el procedimiento de puesta en marcha,
- 10 - uno o más de los m lechos aguas abajo del primer lecho se purgan, o bien por separado o bien simultáneamente, con gas caliente, donde m es un número entero > 1 y $m < n$, durante la parada previa, y
- una purga independiente con gas caliente se usa en el lecho final.
- 15 2.- Método según la reivindicación 1, en el que una purga independiente con gas caliente se usa en el lecho antes del lecho final y en el que el gas del lecho purgado se alimenta al lecho final.
- 3.- Método según la reivindicación 1, en el que dos o más lechos aguas abajo del primer lecho se purgan por separado con gas caliente.
- 20 4.- Método según la reivindicación 1, en el que dos o más lechos aguas abajo del primer lecho se purgan simultáneamente con gas caliente.
- 5.- Método según la reivindicación 1, en el que el catalizador comprende un compuesto de vanadio(V), azufre en forma de sulfato, piro-sulfato, tri- o tetrasulfato, y metales alcalinos, tales como Li, Na, K, Rb o Cs, sobre un portador poroso.
- 25 6.- Método según la reivindicación 5, en el que el portador poroso del catalizador es dióxido de silicio (SiO_2).
- 30 7.- Método según la reivindicación 6, en el que el portador poroso del catalizador es SiO_2 con menos del 10% en peso, preferiblemente menos del 5% en peso, de alúmina.
- 8.- Método según la reivindicación 7, en el que el portador poroso del catalizador es SiO_2 con menos del 2% en peso, preferiblemente menos del 1% en peso, de alúmina.
- 35 9.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 5-8, en el que el contenido en metales alcalinos del catalizador es del 2-25% en peso, preferiblemente del 4-20% en peso y lo más preferiblemente del 8-16% en peso.
- 10.- Método según la reivindicación 5, en el que el catalizador contiene el 1-15% en peso de un compuesto de vanadio(V) tal como V_2O_5 .
- 40 11.- Método según la reivindicación 10, en el que el catalizador contiene el 2-12% en peso, preferiblemente el 4-10% en peso de un compuesto de vanadio(V) tal como V_2O_5 .
- 45 12.- Método según la reivindicación 5, en el que el catalizador contiene el 1-25% en peso de azufre en forma de sulfato, piro-sulfato, tri- o tetrasulfato.
- 13.- Método según la reivindicación 12, en el que el catalizador contiene el 2-20% en peso de azufre, preferiblemente el 3-18% en peso de azufre, en forma de sulfato, piro-sulfato, tri- o tetrasulfato.
- 50 14.- Método según la reivindicación 13, en el que el catalizador contiene el 4-16% en peso de azufre, preferiblemente el 4-10% en peso de azufre, en forma de sulfato, piro-sulfato, tri- o tetrasulfato.
- 55 15.- Método según la reivindicación 1, en el que el gas caliente es aire alimentado al lecho final a una temperatura de 0-650°C, preferiblemente 400-600°C.
- 60 16.- Un diseño de planta de ácido sulfúrico dotado de medios para asegurar emisiones de puesta en marcha reducidas de SO_2 , SO_3 y H_2SO_4 , comprendiendo dicho diseño de planta n lechos de catalizador sucesivos, donde n es un número entero >1 , en el que
- los lechos catalíticos finales se usan como absorbentes para SO_2 y SO_3 durante el procedimiento de puesta en marcha,
- 65 - uno o más de los m lechos aguas abajo del primer lecho se purgan, o bien por separado o bien simultáneamente, con gas caliente, donde m es un número entero > 1 y $m < n$, durante la parada previa, y
- una purga independiente con gas caliente se usa en el lecho final.

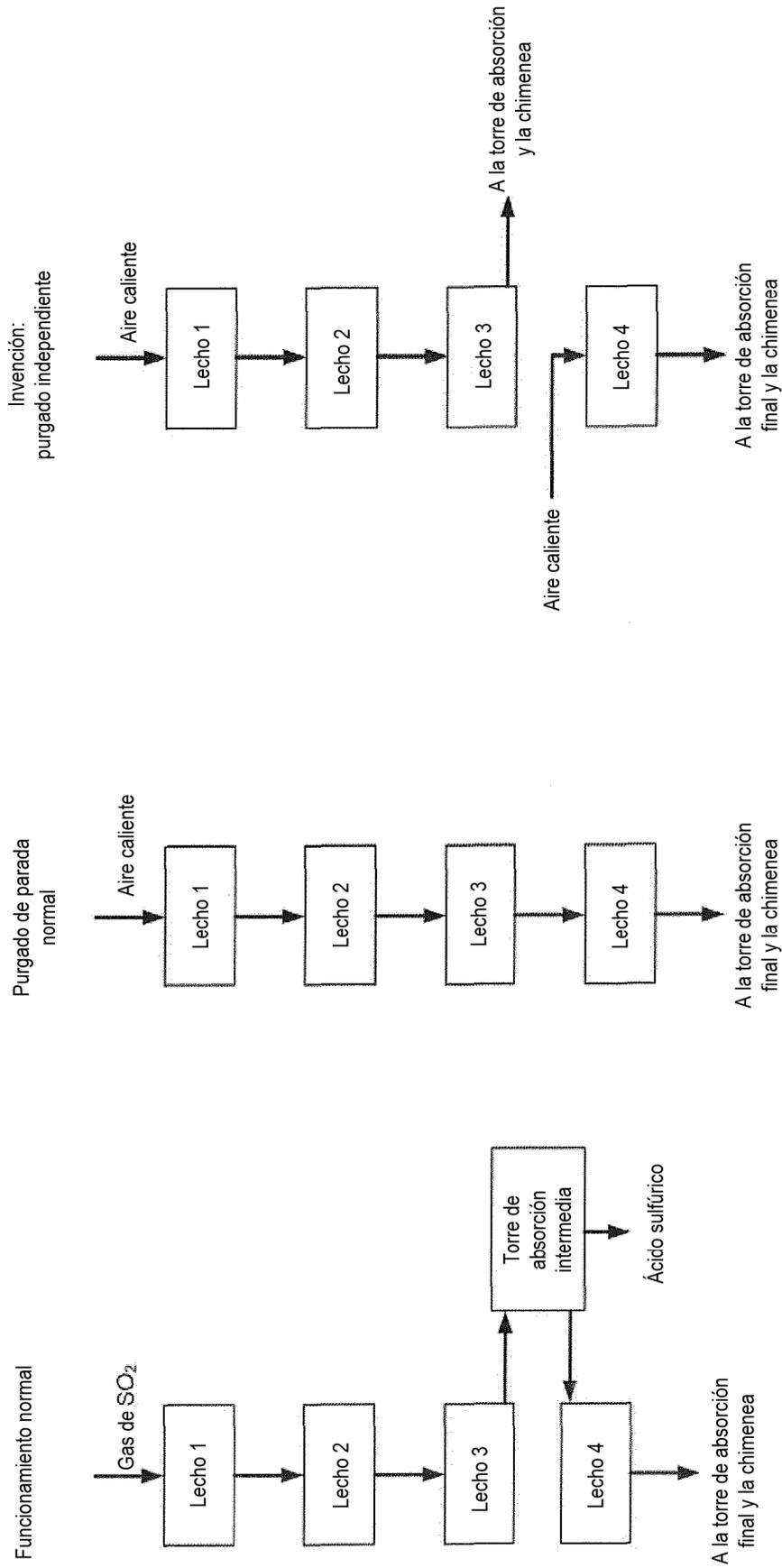


Fig. 1

