

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 002 964**

51 Int. Cl.:

C01B 17/48 (2006.01)

C01B 17/54 (2006.01)

C01B 17/76 (2006.01)

C01B 17/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.08.2021 PCT/US2021/045989**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.03.2022 WO22055662**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.08.2021 E 21769227 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2024 EP 4211073**

54 Título: **Sistema y método para producir dióxido de azufre y una instalación de ácido sulfúrico asociada**

30 Prioridad:
09.09.2020 US 202063076165 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.03.2025

73 Titular/es:
**CHEMETICS INC. (100.00%)
Nr. 200 - 2930 Virtual Way
Vancouver, British Columbia V5M 0A5, CA**

72 Inventor/es:

**DIJKSTRA, RENE y
KIDON, DOMINIKA**

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 3 002 964 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

Sistema y método para producir dióxido de azufre y una instalación de ácido sulfúrico asociada

Campo Técnico

5 La presente invención se refiere a sistemas y métodos mejorados para producir SO₂ y a su uso en instalaciones para producir H₂SO₄.

Antecedentes

10 El dióxido de azufre es un producto químico industrial que se produce comúnmente para usar como un reaccionante en varios otros procedimientos químicos. Se produce en forma tanto de SO₂ gaseoso puro como/ o SO₂ licuado para su venta y como mezcla de gases para usar en procedimientos posteriores. Una aplicación industrial principal del dióxido de azufre es en la producción de ácido sulfúrico, que es uno de los productos químicos de consumo más producidos en el mundo y se usa ampliamente en la industria química y en productos comerciales.

15 Hoy en día, el procedimiento de contacto es el procedimiento principal utilizado para producir ácido sulfúrico comercialmente (desarrollado en 1831 por P. Phillips). Normalmente, esto implica obtener un suministro de dióxido de azufre mediante la combustión de un suministro de azufre con aire ambiente y luego oxidar el dióxido de azufre con oxígeno en presencia de un catalizador (normalmente óxido de vanadio) para acelerar la reacción con el fin de producir trióxido de azufre. La reacción del dióxido de azufre al trióxido de azufre es reversible y exotérmica y es importante controlar adecuadamente la temperatura de los gases sobre el catalizador con el fin de lograr la conversión deseada sin dañar el aparato de contacto que comprende el catalizador.

20 El trióxido de azufre producido se convierte luego en ácido sulfúrico por absorción en una solución concentrada de ácido sulfúrico con posterior adición de agua al ácido ahora más concentrado para mantener la concentración de ácido. Esta reacción indirecta del trióxido de azufre con agua evita las consecuencias de disolver directamente el trióxido de azufre en agua, que es una reacción altamente exotérmica. La absorción del trióxido de azufre se hace normalmente en una o más torres de absorción.

25 Se usan distribuidores en las torres de absorción para distribuir la solución de ácido sulfúrico fuerte por la parte superior de un lecho empaquetado dentro de la torre. El trióxido de azufre gaseoso fluye a través de la torre generalmente en flujo en contracorriente de la solución, pero también puede fluir en corriente paralela. La solución de ácido sulfúrico fuerte se usa para absorber el trióxido de azufre que fluye. En el documento CA2802885, se describió un sistema energéticamente eficiente mejorado para producir ácido sulfúrico que emplea un subsistema de absorción intermedio que comprende una torre de pulverización, un subsistema de recuperación de energía y una torre de absorción intermedia que comprende un lecho empaquetado. Este sistema y similares están disponibles comercialmente con la marca registrada ALPHA™.

30 En el documento WO2008/052649, se describió un procedimiento para la oxidación catalítica continua completa o parcial de un gas de partida que contiene de 0,1 a 66 % en volumen de dióxido de azufre más oxígeno, en el que el catalizador se mantiene activo mediante condiciones de procedimiento pseudoisotérmicas con introducción o eliminación de energía. El aparato referido es para la oxidación catalítica continua completa o parcial de un gas de partida que contiene dióxido de azufre y oxígeno, y se caracteriza por al menos un aparato de contacto de tubos que es un intercambiador de calor vertical compuesto por al menos un tubo de doble pared cuyo tubo interior lleno de catalizador forma un tubo de reacción, transfiriéndose el calor simultáneamente alrededor del tubo de reacción y con la instalación de un absorbedor para separar el SO₃ aguas abajo del aparato de contacto con el tubo. La reactividad del catalizador se preestablece mezclándolo con material inerte. Este procedimiento y aparato están disponibles comercialmente con la marca registrada CORE™.

35 Se requieren grandes volúmenes de ácido sulfúrico para producir fertilizantes basados en fosfatos. Existen grandes empresas en la industria que están situadas en zonas con abundancia de roca fosfórica y que emplean grandes complejos integrados de fertilizantes para su producción. Actualmente, dichas plantas de ácido sulfúrico producen entre 4000 y 5000 tpd y, a medida que las instalaciones se hacen cada vez más grandes, resulta antieconómico fabricar los convertidores, las torres de absorción y los intercambiadores de gas-gas implicados. El resultado es que se requieren múltiples instalaciones de ácido sulfúrico para satisfacer la creciente demanda.

40 Para abordar este problema, se han descrito recientemente instalaciones y procedimientos de ácido sulfúrico que de modo práctico permiten capacidades superiores a los 10.000 tpd. Por ejemplo, esta tecnología se describe en la solicitud de patente canadiense CA3021202 titulada Sulfuric Acid Plant y publicada el 24 de diciembre de 2018 y también en The "MEGA" Sulphuric Acid Plant, de R. Dijkstra, Chemetics Inc., Vancouver, BC, Canadá, presentada en la Conferencia y Exposición Internacional del Azufre 2018 (Gotemburgo 5-8 de noviembre de 2018). Aquí, el azufre se quema en dióxido de azufre utilizando oxígeno en lugar de aire y usando combustión sumergida para gestionar el calor que se genera. El diseño ofrece un menor gasto de capital, así como una mejor recuperación de energía.

55 Schendel (Schendel R L: "SO₂-Generation Process Can Double Refinery Claus Unit Capacity", Oil And Gas Journal, Pennwell, Houston, TX, EE.UU., vol. 91, no. 39, 27 de septiembre de 1993 (1993-09-27), páginas 63-66) describe un

procedimiento de generación de SO₂ mediante el método de combustión sumergida, en donde se libera oxígeno por debajo de la superficie del azufre en ebullición. El SO₂ y el vapor de azufre generados se dirigen a un condensador y el azufre líquido se redirige al recipiente de azufre, mientras que el SO₂ se libera y se trata adicionalmente.

El documento US 4 046 867 A describe una instalación y método para producir SO₂.

5 A pesar de que se ha considerado durante mucho tiempo el uso de oxígeno en lugar de aire para quemar azufre en dióxido de azufre (p. ej., documentos EP2330075 y EP2507164), históricamente las instalaciones comerciales de ácido sulfúrico que queman azufre siempre han utilizado el aire ambiente como fuente del oxígeno requerido en el procedimiento. El uso del aire ambiente es económico y el procedimiento convencional que trabaja con aproximadamente 11-12 % en volumen de SO₂ en el convertidor equilibra perfectamente la relación O₂:SO₂ requerida para una alta conversión y la temperatura máxima permitida en el primer lecho de catalizador. La desventaja de usar
10 aire es que cada molécula de oxígeno requerida también contiene aproximadamente cuatro moléculas de gas inerte (principalmente N₂ y argón) que también deben fluir a través de la instalación, por lo que se requiere un equipo muy grande para gestionar todo el flujo de gas.

15 En las plantas de ácido sulfúrico descritas en el documento CA3021202 anteriormente mencionado, se usa principalmente la combustión sumergida para producir dióxido de azufre. Sin embargo, debido al calor latente relativamente bajo del azufre, se evapora una gran cantidad de azufre del baño de combustión junto con el vapor de dióxido de azufre producido (aproximadamente 23 kg de vapor de azufre por cada kg de azufre que reacciona a dióxido de azufre). Por lo tanto, deben manipularse grandes volúmenes de gas y la cantidad sustancial de vapor de azufre presente de manera práctica debe recuperarse, junto con la energía térmica asociada, usando una etapa de
20 condensación de azufre en un condensador de azufre. En esta etapa de condensación de azufre, el azufre se recupera como azufre líquido y la mezcla de gases restante consiste principalmente en dióxido de azufre y una cantidad ahora modesta de vapor de azufre residual. Esta modesta cantidad de vapor de azufre residual se somete luego a una combustión secundaria para convertirla esencialmente toda también en dióxido de azufre. (Los expertos en la técnica conocen desde hace tiempo las técnicas de combustión secundaria para la combustión de azufre a dióxido de azufre; p. ej., como se describe en el documento US3803298).
25

El condensador de azufre en dichas instalaciones necesita funcionar a temperatura alta o baja para evitar funcionar en el máximo de viscosidad del azufre a 170 °C (p. ej., como se describe en el documento US5204082). El funcionamiento del condensador de azufre a temperaturas por debajo de la temperatura máxima de viscosidad solo permite la recuperación de energía de baja calidad en forma de vapor de agua a baja presión y/o agua caliente, lo que
30 no es deseable dada la gran cantidad de energía disponible. El funcionamiento del condensador de azufre a temperaturas superiores a la temperatura máxima de viscosidad permite recuperar energía útil (p. ej., vapor de agua a 40 barg), pero en este caso no todo el vapor de azufre condensa e incluso a la temperatura de funcionamiento esperada de 275 a 300 °C, el azufre líquido condensado tiene una viscosidad indeseablemente alta. Esto hace que el azufre sea más difícil de condensar y, dado que el líquido de azufre condensado fluye lentamente, se requieren tuberías de tamaño grande. Por lo tanto, la etapa de condensación de azufre es relativamente compleja y el condensador de azufre asociado es una pieza del equipo relativamente grande y cara. Por lo tanto, es muy deseable reducir la cantidad de azufre que debe condensarse y recuperarse.
35

La química del azufre es bastante compleja y pueden existir numerosos alótropos en las moléculas que difieren tanto en la disposición de los átomos como en el número de átomos. En condiciones comunes o estándar, el azufre es un material sólido y forma moléculas con 8 átomos de azufre, es decir, S₈. Sin embargo, se sabe que los alótropos S_n existen en la fase líquida y de vapor, en la que n puede variar de 1 a 8 e incluso mayor. El diagrama de alótropos del azufre es complejo y las propiedades termodinámicas de cada alótropo son diferentes. Además, la conversión entre los distintos alótropos requiere o libera energía. Para simplificar, al desarrollar y diseñar procedimientos y equipos químicos que implican azufre, la presencia de varios alótropos de azufre, distintos del alótropo principal implicado, y las diversas diferencias en sus propiedades asociadas con frecuencia no se tienen en cuenta en su totalidad.
40
45

Sigue existiendo el deseo de una mejora continua en el diseño y el funcionamiento de la instalación para la producción de dióxido de azufre y, en particular, para la producción eficiente y rentable de volúmenes cada vez mayores de ácido sulfúrico a partir del mismo. La presente invención se dirige a este deseo y proporciona otros beneficios como se describe a continuación.

50 **Compendio**

En la producción de dióxido de azufre usando combustión sumergida y oxígeno puro o aire enriquecido con oxígeno como un reaccionante, se ha descubierto que se puede lograr una reducción muy sustancial en la cantidad de vapor de azufre que es necesario condensar, junto con una mejora significativa en la recuperación de energía, incorporando una etapa adicional de combustión en fase de vapor y aprovechando los tipos, cantidades y propiedades de los diversos alótropos de azufre implicados.
55

Específicamente, un sistema de la invención para la producción de dióxido de azufre gaseoso comprende un reactor de combustión sumergida, una cámara de combustión en fase de vapor y un aparato para enfriar un gas y para condensar vapor de azufre en azufre líquido. El reactor de combustión sumergida es para la combustión de azufre

fundido a dióxido de azufre y comprende una entrada para un suministro de azufre fundido, una entrada para un suministro de oxígeno con una pureza de $\geq 90\%$ en volumen, una entrada para el azufre del condensador y una salida. La cámara de combustión en fase de vapor es para la combustión de vapor de azufre en dióxido de azufre y comprende una entrada conectada a la salida del reactor de combustión sumergido, una entrada para un suministro de oxígeno con una pureza de $\geq 90\%$ en volumen y una salida. El aparato para enfriar un gas y para condensar vapor de azufre en azufre líquido comprende una entrada conectada a la salida de la cámara de combustión en fase de vapor, una salida para el azufre líquido conectada a la entrada de azufre condensado del reactor de combustión sumergida y una salida para una mezcla de gases que comprende dióxido de azufre y vapor de azufre residual.

En general, el aparato para enfriar un gas y para condensar vapor de azufre en azufre líquido puede implicar una sola parte del equipo que puede realizar ambas funciones (p. ej., en sistemas más pequeños). Sin embargo, más típicamente, las dos funciones se realizarían en componentes de procesamiento separados, en concreto, un intercambiador de calor para enfriar un gas y un condensador de azufre para condensar el vapor de azufre en azufre líquido. En dicho caso, el intercambiador de calor comprende la entrada conectada a la salida de la cámara de combustión en fase de vapor y una salida. El condensador de azufre comprende una entrada conectada a la salida del intercambiador de calor, la salida para el azufre líquido conectada a la entrada de azufre condensado del reactor de combustión sumergida y la salida para una mezcla de gases que comprende dióxido de azufre y vapor de azufre residual.

El sistema mencionado anteriormente puede emplear ventajosamente con éxito un condensador de azufre más pequeño que el de la técnica anterior. Por ejemplo, el condensador de azufre puede tener un tamaño para condensar menos de 10 veces la masa de azufre fundido suministrada al reactor de combustión sumergida. Como una ventaja adicional, debido a las temperaturas más altas en el intercambiador de calor, se recupera más energía a alta temperatura, lo que hace que la energía recuperada sea más valiosa.

El sistema de producción de dióxido de azufre se puede usar para producir dióxido de azufre gaseoso o dióxido de azufre licuado para una variedad de propósitos, en cuyo caso se requiere un condensador de azufre adicional que funcione a baja temperatura para eliminar el vapor de azufre residual del dióxido de azufre gaseoso. Sin embargo, es particularmente adecuado para usar en una instalación de ácido sulfúrico y, más particularmente, en una instalación de ácido sulfúrico de absorción única, contacto único. En general, dicha instalación de ácido sulfúrico comprende el sistema de producción de dióxido de azufre mencionado anteriormente, una cámara de combustión secundaria, un aparato de contacto y un sistema de absorción. La cámara de combustión secundaria es para la combustión del vapor de azufre residual a dióxido de azufre y comprende una entrada conectada a la salida del condensador de azufre para la mezcla de gases, una entrada para un gas que contiene oxígeno (preferiblemente oxígeno con pureza $> 90\%$, pero podría usarse cualquier gas que contenga oxígeno incluido el aire) y una salida para el gas de procedimiento que consiste esencialmente en dióxido de azufre y oxígeno. El aparato de contacto es para convertir el dióxido de azufre en trióxido de azufre y comprende una entrada conectada a la salida de gas de procedimiento de la cámara de combustión secundaria y una salida para el trióxido de azufre. El sistema de absorción es para convertir el trióxido de azufre en ácido sulfúrico y comprende una entrada conectada a la salida de trióxido de azufre del aparato de contacto y una salida para el ácido sulfúrico.

Un aparato de contacto adecuado para la instalación de ácido sulfúrico es un reactor tubular enfriado con sal fundida. Opcionalmente, el reactor de combustión sumergida, la cámara de combustión en fase de vapor y la cámara de combustión secundaria pueden compartir un suministro común de oxígeno con pureza $\geq 90\%$ en volumen.

La cámara de combustión secundaria en la instalación de ácido sulfúrico instantáneo puede comprender deseablemente una entrada para el gas reciclado del sistema de absorción en donde el gas reciclado comprende dióxido de azufre, oxígeno y gases inertes acumulados. De este modo, la cámara de combustión secundaria puede recalentar simultáneamente el gas reciclado sin la necesidad de intercambiadores de calor adicionales.

En el método asociado de la invención, el dióxido de azufre se produce quemando azufre fundido con oxígeno con una pureza de $> 90\%$ en volumen usando combustión sumergida para producir una primera mezcla de gases que comprende dióxido de azufre y vapor de azufre que comprende moléculas de azufre S_n en donde $n \geq 2$, luego quemando en fase de vapor el vapor de azufre de la primera mezcla de gases con oxígeno o aire enriquecido en oxígeno para producir una segunda mezcla de gases que comprende dióxido de azufre y vapor de azufre en la que las concentraciones de dióxido de azufre y vapor de azufre en la segunda mezcla de gases son mayores y menores, respectivamente, que las concentraciones en la primera mezcla de gases, luego enfriar la segunda mezcla de gases para producir una tercera mezcla de gases que comprende dióxido de azufre y vapor de azufre, y luego condensar el vapor de azufre en azufre líquido desde la tercera mezcla de gases para producir una cuarta mezcla de gases que comprende dióxido de azufre y vapor de azufre residual. El método se caracteriza por que el número promedio n_{promedio} de los átomos de azufre en las moléculas de azufre en la segunda mezcla de gases es al menos 20 % menor que el n_{promedio} de los átomos de azufre en las moléculas de azufre en la primera mezcla de gases.

En un método de ejemplo deseable de la invención, el número promedio n_{promedio} de los átomos de azufre en las moléculas de azufre en la segunda mezcla de gases es más de 50 % menor que el n_{promedio} de los átomos de azufre en las moléculas de azufre en la primera mezcla de gases.

En el método, la etapa de enfriamiento se puede realizar a una temperatura por encima del punto de rocío del azufre

y el enfriamiento puede eliminar más de 50 % de la energía liberada durante la combustión del azufre en las etapas de combustión sumergida y combustión en fase de vapor.

5 En una realización representativa, de 30 a 50 % del oxígeno total quemado en las etapas de combustión sumergida y en fase de vapor se quema en la etapa de combustión sumergida y de 50 a 70 % del oxígeno total se quema en la etapa de combustión en fase de vapor.

10 En otras realizaciones representativas, el número promedio de átomos de azufre de las moléculas de S_n para todos los $n \geq 2$ en la primera mezcla de gases puede estar en el intervalo de 6,4 a 7,0. Además, el número promedio de átomos de azufre de las moléculas de S_n para todos los $n \geq 2$ en la segunda mezcla de gases puede estar en el intervalo de 2,1 a 3. Además todavía, el número promedio de átomos de azufre de las moléculas de S_n para todos los $n \geq 2$ en la tercera mezcla de gases puede estar en el intervalo de 6,4 a 7,0.

En otras realizaciones representativas más, la temperatura de la primera mezcla de gases puede estar en el intervalo de 440 a 500 °C. Además, la temperatura de la segunda mezcla de gases puede estar en el intervalo de 650 a 700 °C. Además todavía, la temperatura de la tercera mezcla de gases puede estar en el intervalo de 400 a 475 °C.

15 Como se ha mencionado anteriormente, la invención puede usarse para producir dióxido de azufre gaseoso o dióxido de azufre licuado para numerosos propósitos, pero es particularmente adecuada para usar en la producción de ácido sulfúrico en una instalación de ácido sulfúrico. En dicha realización, el dióxido de azufre se produce según el método mencionado anteriormente, después del cual se pueden emplear etapas convencionales para producir ácido sulfúrico a partir del mismo.

Breve descripción de los dibujos

20 La figura 1a es un esquema de una instalación mejorada de ácido sulfúrico de SCSA (contacto único, absorción única) descrita recientemente en la técnica (p. ej., documento CA3021202) en la que el azufre se quema a dióxido de azufre usando oxígeno y combustión sumergida.

La figura 1b es un esquema que muestra la parte de combustión primaria del sistema de producción de SO₂ en la SCSA de la figura 1a.

25 La figura 1c es un esquema que muestra la parte secundaria del sistema de producción de SO₂ en la SCSA de la figura 1a.

La figura 2 es un esquema que muestra la parte de combustión primaria del sistema de producción de SO₂ en un sistema de la invención.

30 La figura 3 compara la temperatura real de la mezcla de gases durante las etapas de combustión sumergida y en fase de vapor del ejemplo de la invención 1 con la temperatura esperada si solo estuviera presente el alótropo S₈ en la mezcla.

Descripción detallada

35 A menos que el contexto requiera lo contrario, a lo largo de esta memoria descriptiva y reivindicaciones, las palabras "comprende", "comprender" y similares deben interpretarse en un sentido abierto e inclusivo. Debe considerarse que las palabras "un", "una" y similares significan al menos uno/a y no se limitan a solo uno/a.

Debe considerarse que las palabras "oxígeno" u "oxígeno puro" significan oxígeno en concentraciones iguales o superiores a 90 % en volumen.

40 En el presente documento, el número promedio n_{promedio} de los átomos de azufre en las moléculas de azufre en una mezcla de gases dada se define como la suma de todos los átomos de azufre contenidos en las moléculas de azufre de la mezcla de gases dividida por los moles totales de azufre en la mezcla de gases.

Las marcas registradas CORE-S™ y CORE-SO₂™ se refieren al reactor tubular refrigerado por sales fundidas y a los procedimientos de la invención, respectivamente.

45 La presente invención representa una mejora significativa en la parte de generación de dióxido de azufre del sistema y los métodos descritos en el documento CA3021202. Aunque esta descripción se dirigía específicamente al uso en instalaciones de producción de ácido sulfúrico, la parte de generación de dióxido de azufre puede emplearse en su lugar para generar SO₂ gaseoso puro o SO₂ licuado (condensando el SO₂ en la mezcla de gases en un sistema de licuefacción de SO₂) directamente para su venta o uso en otras aplicaciones. (Nota: una diferencia entre el uso para la producción de ácido sulfúrico es que no se tiene que eliminar todo el contenido de azufre del gas en esta aplicación, por ejemplo, está permitido que contenga hasta un 10-20 % en moles de azufre (expresado como S₁), mientras que para su uso como SO₂ puro o SO₂ licuado, normalmente sería necesario enfriar a una temperatura más baja para condensar todo el azufre, p. ej., a < 1 % en moles de azufre (expresado como S₁) del gas).

50 En la etapa de combustión sumergida del azufre fundido con oxígeno, se ha descubierto que la presencia significativa

de una variedad de alótropos de azufre en la mezcla de gases producida puede usarse ventajosamente para reducir la cantidad final de azufre que debe condensarse en el procedimiento y también para simplificar y mejorar la recuperación de energía en el procedimiento. Esto es una consecuencia de las cantidades y propiedades termodinámicas de los diferentes alótropos de azufre presentes.

5 En la etapa de combustión primaria del procedimiento que implica la combustión sumergida, se consume todo el oxígeno suministrado y el exceso de azufre permanece en la mezcla de gases producida. En el procedimiento de la técnica anterior, en donde toda la combustión primaria se logra mediante combustión sumergida, se crea una mezcla de gases que comprende dióxido de azufre y gases de azufre con una cantidad relativa muy grande de vapor de azufre (aproximadamente 7-9 kg de vapor de azufre por cada kg de dióxido de azufre formado). Se comprendió que si se
10 utilizaba una parte inicial del oxígeno suministrado para generar esta mezcla, la parte restante adicional de oxígeno podía usarse para convertir parte del azufre del vapor en SO₂ (a la vez que se seguía consumiendo todo el oxígeno suministrado), mientras que al mismo tiempo la energía de reacción de la combustión en fase vapor del azufre a SO₂ sería absorbida por la mezcla de gases. Esta energía se utilizaría para convertir moléculas de alótropo S₈ en cuatro moléculas de S₂ y, de manera similar, para convertir otros alótropos de azufre de n > 2 en S₂ (p. ej., las moléculas de S₆ en tres moléculas de S₂). Esta conversión de las moléculas de azufre da como resultado un aumento de temperatura del gas mucho menor de lo que se esperaría de otra manera debido a la naturaleza endotérmica de la conversión de moléculas de azufre más grandes en múltiples moléculas de azufre más pequeñas y, por lo tanto, la mayor parte del oxígeno total usado en la etapa de combustión primaria se puede usar realmente en la etapa de combustión en fase de vapor en lugar de en la etapa de combustión sumergida. Tener una gran parte de la energía asociada en la mezcla de gases calientes permite entonces recuperar fácilmente esta energía a recuperar a una alta temperatura (mediante un intercambiador de calor convencional) sin tener que condensar azufre, lo que no sólo es más complicado sino que también sólo permite recuperar energía a temperatura más baja. Por consiguiente, es necesario condensar una cantidad significativamente menor de azufre y hay que recuperar una cantidad menor de energía del azufre en condensación, lo que permite que el condensador de azufre tenga un tamaño significativamente menor que en la
25 técnica anterior. En la realización preferida de la invención, se condensan menos de 3 kg de azufre por cada kg de dióxido de azufre producido.

La figura 1a muestra un esquema de una instalación de ácido sulfúrico de SCSA (contacto único, absorción única) de la técnica anterior descrita recientemente en el documento CA3021202. Aquí, se obtuvieron mejoras generales mediante la combustión de azufre a dióxido de azufre utilizando oxígeno y combustión sumergida. En parte para satisfacer la creciente demanda de los principales productores de fertilizantes de todo el mundo, estos diseños de instalaciones de ácido sulfúrico permitían capacidades de un solo tren de más de 10.000 tpd con un menor gasto de capital así como una mejor recuperación de energía. El uso de oxígeno puro y la combustión sumergida proporcionan ventajas que incluyen: se reduce el volumen de gas implicado y, por lo tanto, el tamaño del equipo en más de 70 %; no se requiere un ventilador principal, ya que el oxígeno se recibe a presión, ahorrando así energía; se elimina un sistema de torre de secado, ya que el oxígeno suministrado no contiene humedad; la combustión sumergida a baja temperatura permite la construcción totalmente metálica; se puede lograr una alta conversión en una sola pasada; al ser un diseño de absorción única, no se requieren intercambiadores de recalentamiento ni sistema de absorción secundario; y se obtiene una mejor recuperación de energía produciendo así más vapor de agua.
30

En la instalación de SCSA 1 de la figura 1a, el azufre fundido 2 y el oxígeno puro 3 (> 90 % de pureza en volumen) se suministran al reactor de combustión sumergida 4 y se someten a una combustión primaria (sumergida) en el mismo. Se produce la mezcla de gases 5a que comprende dióxido de azufre y vapor de azufre y se dirige al condensador de azufre 6. El vapor de azufre en la mezcla de gases 5a se condensa y se separa de la misma como mezcla 7 (que comprende azufre líquido condensado y una cantidad modesta de dióxido de azufre). La mezcla de gases resultante 5d que comprende dióxido de azufre y vapor de azufre residual se dirige a la cámara de combustión secundaria 8. También se suministra una cantidad adicional de oxígeno puro 3 a la cámara de combustión secundaria 8 y se somete a una combustión secundaria con el azufre residual en la mezcla de gases 5d. Esencialmente, todo el vapor de azufre residual se hace reaccionar (se quema) para producir el gas de procedimiento 9 adecuado para el procedimiento de contacto.
40

Los componentes restantes que se muestran en la figura 1a y su configuración relativa en la instalación de SCSA 1 son bien conocidos en la técnica y solo se describen brevemente aquí. Como se muestra, el gas de procedimiento 9 se dirige al sobrecalentador 10, en donde se enfría antes de la conversión en trióxido de azufre en el aparato de contacto 11 (p. ej., un reactor tubular CORE-S™ enfriado con sal fundida). El trióxido de azufre producido se dirige al economizador 12, luego al sistema de absorción en caliente 13 opcional y, a continuación, al sistema de absorción en frío 14 en el que el trióxido de azufre es absorbido en ácido sulfúrico para producir producto de ácido sulfúrico más concentrado. La instalación de SCSA 1 también comprende la unidad de limpieza de gas de purga 15 (en la que se elimina una pequeña cantidad de gas, que contiene esencialmente todos los gases inertes que entran en el sistema con el oxígeno para evitar su acumulación) y un ventilador de SO₂ 16 (que recicla el gas de SO₂ y O₂ sin reaccionar obtenido del sistema de absorción en frío 14 para su posterior conversión en trióxido de azufre). Como se ha mencionado, el esquema de la instalación de SCSA 1 de la figura 1a se ha simplificado para centrarse en los principales componentes y sistemas implicados. Sin embargo, los expertos en la técnica son conscientes de que muchos otros componentes e interconexiones pueden, y normalmente están, incluidos en las instalaciones prácticas. Por ejemplo, se puede emplear un intercambiador de calor (p. ej., una caldera, economizador o intercambiador gas-gas) aguas arriba del aparato de contacto 11 para enfriar los gases a su temperatura de entrada requerida. Además, el aparato de contacto 11 también tiene normalmente una salida (no mostrada) para cualquier dióxido de azufre
50
55
60

gaseoso no convertido y oxígeno. Además, los sistemas de absorción 13, 14 también tienen normalmente una salida (no mostrada) para los gases no absorbidos (p. ej., dióxido de azufre, oxígeno, gases inertes)

Los esquemas de las figuras 1b y 1c se refieren únicamente al sistema de producción de SO₂ en la instalación de SCSA 1 y muestran las partes de combustión primaria y secundaria, respectivamente. En la figura 1b, el azufre fundido 2 y el oxígeno puro 3 (> 90 % de pureza en volumen) se muestran suministrados al reactor de combustión sumergida 4 en las entradas 4a y 4b, respectivamente, y se someten a una combustión primaria (sumergida) en el mismo. Se produce la mezcla de gases 5a que comprende dióxido de azufre y vapor de azufre y se dirige de la salida 4c a la entrada 6a del condensador de azufre 6. El vapor de azufre en la mezcla de gases 5a se condensa y se separa de la misma en la mezcla 7i (que comprende azufre líquido condensado y una cantidad modesta de dióxido de azufre disuelto) en la salida 6c. La mezcla de gases 5d resultante que comprende dióxido de azufre y vapor de azufre residual se obtiene de la salida 6b y se dirige a una etapa de combustión secundaria.

En la figura 1c, la mezcla de gases 5d del condensador de azufre 6 se dirige a la entrada 8a de la cámara de combustión secundaria 8. Aunque se puede usar cualquier gas que contenga oxígeno en la combustión secundaria, también se suministra convenientemente oxígeno 3 puro a la cámara de combustión secundaria 8 en la entrada 8b. El vapor de azufre residual en la mezcla de gases 5d se somete a combustión secundaria con el oxígeno suministrado, esencialmente hasta su finalización, para producir el gas de procedimiento SO₂ 9 que se obtiene de la salida 8c. El gas reciclado 19 del sistema de absorción en frío 14 también se ve aquí que es suministrado a la cámara de combustión secundaria 8 en la entrada 8d.

Aunque la instalación de SCSA 1 ofrece muchas ventajas, de forma no deseada es necesario que una cantidad sustancial de vapor de azufre se condense en el condensador de azufre 6.

Una instalación de SCSA de la invención se ilustra a continuación en el esquema de la figura 2. Con la excepción de la parte de combustión primaria de la instalación, todo lo demás de la instalación de SCSA de la invención puede ser igual que la mostrada en la figura 1a. Por lo tanto, la figura 2 solo muestra la parte de combustión primaria de la instalación de SCSA de la invención y las diferencias entre esta y la técnica anterior son fácilmente evidentes (p. ej., al comparar la figura 2 con la figura 1b).

Como es evidente a partir de la figura 2, la parte de combustión primaria difiere de la figura 1b en que se han incorporado la cámara de combustión en fase de vapor 17 y el intercambiador de calor 18. Se suministran de nuevo azufre fundido 2 y oxígeno puro 3 al reactor de combustión sumergida 4 en las entradas 4a y 4b, respectivamente, y se someten a una combustión primaria (sumergida) en el mismo. Se produce de nuevo la primera mezcla de gases 5a que comprende dióxido de azufre y vapor de azufre, pero esta vez se dirige desde la salida 4c a la entrada 17a de la cámara de combustión en fase de vapor 17. El oxígeno puro 3 también se suministra a la cámara de combustión en fase de vapor 17 en la entrada 17b y en ella tiene lugar la combustión en fase de vapor primaria adicional. La segunda mezcla de gases 5b se obtiene de la salida 17c y comprende significativamente más SO₂ y mayores cantidades de alótropos de S en los que n es inferior a aproximadamente 5. La segunda mezcla de gases 5b se dirige al intercambiador de calor 18 en la entrada 18a, tras lo cual se enfría y sale como una tercera mezcla de gases 5c más fría de la salida 18b. (En la figura 2, el intercambiador de calor 18 se representa como un solo componente, pero el enfriamiento puede lograrse, por ejemplo, en una o más etapas usando una o más unidades). La tercera mezcla de gases 5c se dirige a continuación a la entrada 6a del condensador de azufre 6, en donde el vapor de azufre condensa y se retira del mismo en la mezcla 7ii en la salida 6c. La cuarta mezcla de gases 5d resultante aquí se obtiene de la salida 6b y se dirige a la etapa de combustión secundaria.

Al comparar la figura 2 con la 1b, las cantidades de azufre y oxígeno total suministradas en las etapas generales de combustión primaria pueden ser las mismas. Además, las mezclas de gases 5d que se reenvían a la combustión secundaria en cada caso pueden ser las mismas. Sin embargo, es necesario condensar y devolver mucho menos vapor de azufre desde el condensador de azufre 6 en la realización de la invención de la figura 2 que en la realización de la técnica anterior en la figura 1b. Además, se puede obtener fácilmente del intercambiador de calor 18 una cantidad sustancial de energía térmica para usar en otras partes de la instalación. Esto se ilustra en detalle en los siguientes ejemplos.

En realizaciones de la invención, puede considerarse cualquier tipo de cámara de combustión en fase de vapor conocida o convencional para usar como cámara de combustión en fase de vapor 6. Además, puede considerarse cualquier intercambiador de calor de gas-gas (p. ej., sobrecalentador de vapor de agua) o gas-líquido (p. ej., caldera de vapor de agua o enfriador de sal fundida) conocido o convencional para usar como intercambiador de calor 18. Sin embargo, en otras realizaciones, la función del intercambiador de calor 18 y del condensador de azufre 6 se puede llevar a cabo en una única parte integrada del equipo. Además también, los diversos suministros de oxígeno puro pueden obtenerse de un suministro común (p. ej., una unidad de absorción por oscilación al vacío, normalmente con pureza de 90-93 %, o una unidad de separación de aire criogénica, normalmente con pureza > 98 %, son fuentes probables) o, alternativamente, se puede considerar más de un suministro.

Una característica de la presente invención es que el aparato y la operación dan como resultado que el número promedio n_{promedio} de átomos de azufre en las moléculas de azufre en la segunda mezcla de gases 5b sea al menos 20 % menor que el n_{promedio} de los átomos de azufre en las moléculas de azufre de la primera mezcla de gases 5a.

Más particularmente, el número promedio n_{promedio} de los átomos de azufre en las moléculas de azufre en la segunda mezcla de gases 5b puede ser más de 50 % menor que el n_{promedio} de los átomos de azufre en las moléculas de azufre en la primera mezcla de gases 5a. Además, el condensador de azufre 6 puede tener un tamaño más pequeño que el usado en la técnica anterior, p. ej., un tamaño para condensar menos de 10 veces la masa de azufre fundido suministrada al reactor de combustión sumergida.

En el funcionamiento del sistema de producción de SO₂ de la invención, el enfriamiento realizado en el intercambiador de calor 18 se puede llevar a cabo preferiblemente a una temperatura por encima del punto de rocío del azufre y dicho enfriamiento puede eliminar más de 50 % de la energía liberada durante la combustión del azufre en las etapas de combustión sumergida y combustión en fase de vapor.

En las realizaciones representativas que se muestran en las figuras y en los siguientes ejemplos, se observa que del 30 al 50 % del oxígeno total quemado en las etapas de combustión sumergida y en fase de vapor se puede quemar en la etapa de combustión sumergida y del 50 al 70 % del oxígeno total se puede quemar en la etapa de combustión en fase de vapor. Además, el número promedio de átomos de azufre de las moléculas de S_n para todos los n ≥ 2 en la primera, segunda y tercera mezclas de gases puede estar en los intervalos de 6,4 a 7,0, 2,1 a 3 y 6,4 a 7,0, respectivamente. Además también, la temperatura de la primera mezcla de gases puede estar en el intervalo de 440 a 500 °C, la temperatura de la segunda mezcla de gases puede estar en el intervalo de 650 a 700 °C y la temperatura de la tercera mezcla de gases puede estar en el intervalo de 400 a 450 °C.

Sin embargo, los expertos en la técnica apreciarán que puede ser necesario modificar un poco las cantidades, temperaturas y condiciones de funcionamiento deseadas (tales como la presión de funcionamiento) de acuerdo con las diferentes situaciones y aparatos de la instalación. Sin embargo, se espera que los expertos en la técnica puedan hacer dichas modificaciones utilizando las enseñanzas descritas y los siguientes ejemplos como guía.

En términos generales, una ventaja principal de utilizar la combustión sumergida con aire enriquecido u oxígeno puro en una concentración > 90 % es que la temperatura de los productos de combustión está limitada al punto de ebullición del azufre (p. ej., -450 °C a 0,5 barg y ~575 °C a 4 barg). Sin embargo, debido al calor latente relativamente bajo del azufre, se evapora una gran cantidad de azufre del baño, lo que da como resultado grandes volúmenes de gas que deben manipularse. Por lo tanto, es necesario condensar grandes cantidades de azufre del SO₂ gaseoso antes de enviarlo para su uso posterior. El condensador de azufre del sistema debe funcionar a temperatura alta o baja para evitar el máximo de viscosidad del azufre a 170 °C, pero incluso a la temperatura de funcionamiento esperada de 275 a 300 °C, el azufre líquido condensado tiene una alta viscosidad. Esto hace que el azufre sea más difícil de condensar y el líquido de azufre condensado fluye lentamente requiriendo tuberías de tamaño grande.

Además, para instalaciones de mayor capacidad, las grandes cantidades de gas oxígeno que deben distribuirse en el baño de sal fundida requieren un equipo grande para garantizar un buen contacto gas/líquido. Los sistemas de combustión sumergida de azufre existentes se han limitado a una capacidad de azufre de aproximadamente 50 tpd. Para satisfacer la mayor demanda de ácido sulfúrico, se prevén capacidades de hasta 3000 tpd de azufre. La presente invención aborda esto en parte realizando parte de la combustión en la fase de vapor en lugar de mediante combustión sumergida. Se aprovecha el hecho de que a bajas temperaturas, la mayor parte del vapor de azufre existe en forma de moléculas de S₆, S₇ y S₈, mientras que a altas temperaturas, el vapor de azufre sobrecalentado existe principalmente como moléculas de S₂. La conversión de las moléculas de S₆, S₇ y S₈ en moléculas de S₂ requiere cantidades significativas de energía, dando como resultado un gas que se calienta significativamente más lento de lo esperado basándose en la capacidad calorífica normal de la mezcla. La reacción de S₆, S₇ y S₈ a S₂ es reversible y cuando el gas se enfría, la energía de reacción se libera nuevamente.

La presente invención divide la combustión de azufre en dos partes, en concreto la combustión sumergida y en fase de vapor. La energía de reacción liberada en esta última se usa para calentar el vapor de azufre y producir moléculas de S₂. Debido a la reacción del S₆, S₇ y S₈ a moléculas de S₂, el vapor tiene una capacidad calorífica aparente muy alta y la temperatura del vapor solo aumenta de forma relativamente modesta (p. ej., hasta ~700 °C en lugar de los ~2000 °C que cabría esperar basándose únicamente en la capacidad calorífica convencional). La temperatura del procedimiento (y por lo tanto la adición de oxígeno) se limita preferiblemente a aproximadamente 700 °C para garantizar que algunas de las moléculas de azufre permanezcan en la forma S₆, S₇ y S₈, lo que evita los aumentos de temperatura en caso de fluctuaciones del procedimiento. La reacción del azufre a dióxido de azufre en la fase gaseosa tiene el beneficio adicional de que queda significativamente menos azufre en el gas antes de que se enfríe, lo que da como resultado un equipo más pequeño para condensar el azufre restante.

La reacción reversible de S₆, S₇ y S₈ a S₂ tiene lugar esencialmente en su totalidad en la fase de vapor y el intercambiador de calor necesario para eliminar la mayor parte de la energía de reacción (hasta 75 % de la energía total de combustión del azufre) puede funcionar por encima del punto de rocío del azufre y, por lo tanto, no necesita diseñarse para manipular azufre líquido. Esto simplifica el diseño y permite recuperar energía de mayor calidad. La energía de combustión del azufre restante se recupera en un condensador de azufre.

Debe quedar claro que, aunque la descripción anteriormente mencionada se ha centrado en la producción de dióxido de azufre para usar en instalaciones de ácido sulfúrico con gran capacidad, existen el mismo procedimiento y beneficios económicos para las instalaciones más pequeñas y para otras aplicaciones que utilizan dióxido de azufre.

Los siguientes ejemplos se han incluido para ilustrar ciertos aspectos de la invención, pero no deben interpretarse como limitantes de ninguna manera.

Ejemplos

5 Se utilizó la modelización por ordenador para calcular las composiciones y temperaturas esperadas de las diversas mezclas de gases implicadas en el uso de la combustión sumergida y oxígeno para producir dióxido de azufre para una instalación de ácido sulfúrico de SCSA a escala comercial (similar a la que se muestra en la Figura 1a). En particular, en esta modelización se consideraron las cantidades relativas de alótropos de azufre para $n = 2$ a 8.

10 Se modelizaron tres casos, el primero (ejemplo comparativo) se basó en la instalación y método descritos en el documento CA3021202 anteriormente mencionado y como se representa en las figuras 1a-1c, y los otros dos casos (ejemplos de la invención 1 y 2) se basaron en la instalación y método de la invención y como se representa en la figura 2. Para facilitar la comparación, en cada caso se supuso que se usaron 100 kg/h de azufre fundido puro como materia prima y se quemaron y que se usó oxígeno puro en la combustión primaria (es decir, antes de la combustión secundaria). El software de modelización utilizado fue ProMax (disponible en Bryan Research & Engineering LLC) y los resultados de la modelización se verificaron frente a los datos de la bibliografía (tal como los proporcionados en el artículo de James R. West, "Thermodynamic Properties of Sulfur").

15 Se obtuvieron los valores de la instalación de SCSA de la técnica anterior o del ejemplo comparativo durante la operación de ejemplo y están tabulados en la Tabla 1. Específicamente, se obtuvieron y tabularon las temperaturas, presiones, flujos másicos y composiciones de las diversas corrientes representadas en la figura 1b (en concreto, azufre 2, oxígeno 3, mezclas de gases 5a y 5d y mezcla 7i). Además, el número promedio S_n de los alótropos de azufre en las diversas mezclas de gases también se determinó y tabuló en la Tabla 1. Además también, se tabuló la carga térmica o energía útil extraída del condensador de azufre 6.

Tabla 1. Ejemplo comparativo

Corriente (según la Fig. 1b)		2	3	5a	7i	5d
Temperatura	°C	140	25	486	295	295
Presión	bar(g)	2	2	1,5	1,4	1,4
Flujo másico	Kg/h	100	82,5	1588,8	1406,3	182,5
Carga de calor del condensador de azufre			205 kW			
Composición						
S ₂	% en moles	0,0	0,0	3,7	0,4	0,0
S ₃	% en moles	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0
S ₄	% en moles	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0
S ₅	% en moles	0,0	0,0	3,1	1,4	0,0
S ₆	% en moles	0,0	0,0	21,0	23,2	0,6
S ₇	% en moles	0,0	0,0	21,1	18,4	0,5
S ₈	% en moles	100,0	0,0	22,7	56,4	1,6
SO ₂	% en moles	0,0	0,0	27,4	0,2	97,0
O ₂	% en moles	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
S _n promedio		8,0		6,6	7,3	7,3

25 Con referencia a la figura 1b y tabla 1, entonces, el azufre puro 2 y el oxígeno puro 3 se suministran al reactor de combustión sumergida 4 en cantidades de 100 y 82,5 kg/h y a temperaturas de 25 y 140 °C, respectivamente. Se producen 1589 kg/h de la primera mezcla de gases 5a, cuya composición incluye dióxido de azufre y vapor de azufre que comprende moléculas de azufre S_n en las que n varía de 2 a 8 y a una temperatura de 486 °C. Esta primera mezcla de gases 5a se dirige al condensador de azufre 6 del que salen dos mezclas, ambas a 295 °C, en concreto: 1406 kg/h de la mezcla 7i que contiene azufre líquido condensado en diversas formas alotrópicas y una cantidad modesta de SO₂; y 182,5 kg.h de la mezcla de gases 5d que contiene principalmente SO₂ (es decir, 97 % en moles) y vapor de azufre residual. La mezcla de azufre condensada anterior se devuelve al reactor de combustión sumergido 4. Esta última mezcla de gases, principalmente SO₂, se dirige a una cámara de combustión secundaria como se representa en la figura 1c.

En la combustión secundaria, los 182,5 kg/h de la mezcla de gases que contiene principalmente SO₂ de la figura 1b y 66 kg/h de oxígeno puro se dirigen a la cámara de combustión secundaria 8, en donde el vapor de azufre residual de la anterior se quema por completo para producir 360 kg/h de gas de procedimiento que consiste esencialmente en dióxido de azufre y oxígeno a aproximadamente 600 °C.

5 A modo de comparación, los dos ejemplos de la invención se basaron en una SCSA similar a la mostrada en las figuras 1a-1c, excepto que se habían incorporado y operado según la invención una cámara de combustión en fase de vapor y un intercambiador de calor. El ejemplo de la invención 1 implicaba la operación con condensación de azufre a una temperatura relativamente alta, mientras que el ejemplo de la invención 2 implicaba la operación con condensación de azufre a una temperatura relativamente baja. De nuevo, se obtuvieron los valores para estos ejemplos de la
 10 invención durante la operación de ejemplo y se tabulan en las tablas 2 y 3 siguientes. Aquí, se obtuvieron y tabularon las temperaturas, presiones, flujos másicos y composiciones de las diversas corrientes representadas en la figura 2 (en concreto, azufre 2, oxígeno 3, mezclas de gases 5a, 5b, 5c y 5d y mezcla 7ii). Como antes, se tabuló el número S_n promedio de los alótropos de azufre en las diversas mezclas de gases. Y, también se tabularon las cargas de calor extraídas de cada uno del condensador de azufre 6 y del intercambiador de calor 18.

15 Tabla 2. Ejemplo de la invención 1

Corriente (según la Fig, 2)		2	3 (a 4)	5a	3 (a 17)	5b	5c	7ii	5d
Temperatura	°C	140	25	486	25	700	450	295	295
Presión	bar(g)	2,00	2,00	1,50	2,00	1,49	1,47	1,40	1,40
Flujo másico	Kg/h	100	29,3	575,5	53,2	628,7	628,7	446,2	182,5
Carga de calor del condensador de azufre				60 kW					
Carga de calor del intercambiador de calor				145 kW					
Composición									
S ₂	% en moles	0,0	0,0	3,7	0,0	51,3	1,6	0,4	0,0
S ₃	% en moles	0,0	0,0	0,5	0,0	4,0	0,2	0,0	0,0
S ₄	% en moles	0,0	0,0	0,4	0,0	1,3	0,2	0,0	0,0
S ₅	% en moles	0,0	0,0	3,1	0,0	2,3	1,7	1,4	0,0
S ₆	% en moles	0,0	0,0	21,0	0,0	4,4	13,0	23,2	0,6
S ₇	% en moles	0,0	0,0	21,1	0,0	2,8	12,7	18,4	0,5
S ₈	% en moles	100,0	0,0	22,7	0,0	0,9	15,9	56,4	1,6
SO ₂	% en moles	0,0	0,0	27,4	0,0	32,9	54,7	0,2	97,0
O ₂	% en moles	0,0	100,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0
S _n _promedio		8,0		6,6		2,8	6,8	7,3	7,3

Con referencia a la figura 2 y tabla 2, entonces, el azufre puro 2 y el oxígeno puro 3 se suministran al reactor de combustión sumergida 4 en cantidades de 100 y 29,3 kg/h y a temperaturas de 25 y 140 °C, respectivamente. Salvo
 20 que se suministra menos oxígeno en esta etapa, esta es igual que la del ejemplo comparativo anterior. Esta vez, solo se producen 576 kg/h de la primera mezcla de gases 5a, pero con la misma composición relativa y a la misma temperatura que la del ejemplo comparativo 1. De acuerdo con la invención, esta primera mezcla de gases 5a se dirige junto a la cámara de combustión en fase de vapor 17 y se quema con 53,2 kg/h de oxígeno puro adicionales a 25 °C (es decir, el mismo total de oxígeno de 82,5 kg/h que en el ejemplo comparativo). 629 kg/h de la segunda mezcla de gases 5b a 25 °C salen de la cámara de combustión en fase de vapor 17 a 700 °C y se enfrían en el intercambiador de calor 18 para producir la tercera mezcla de gases 5c a 450 °C. La energía térmica se recupera en el intercambiador de calor 18 y se observa que la composición de la segunda mezcla de gases 5b cambia significativamente a medida que se enfría para convertirse en la tercera mezcla de gases 5c (el % de SO₂ y de alótropos S con n > 5 aumenta, mientras que el % de alótropos de S con n = 5 o menos disminuye). Después, 629 kg/h de esta tercera mezcla de gases 5c se dirigen al condensador de azufre 6, y del que salen nuevamente dos mezclas, en concreto, la mezcla 7ii y la mezcla de gases 5d, de nuevo ambas a 295 °C. De manera similar al ejemplo comparativo, se produce la misma cantidad y composición de la mezcla de gases 5d. La otra mezcla producida 7ii (que contiene azufre líquido condensado en diversas formas alotrópicas y una cantidad modesta de SO₂) y que se va a devolver al reactor de combustión sumergida 4 tiene la misma composición relativa que la de la mezcla 7i en el ejemplo comparativo, pero se produce mucho menos de esta (es decir, 446 kg/h en lugar de 1406 kg/h). La cuarta mezcla de gases 5d, que es esencialmente idéntica a la del ejemplo comparativo, se dirige a una cámara de combustión secundaria como se
 35

representa en la figura 1c.

El ejemplo de la invención 2 muestra el mismo procedimiento de la invención pero difiere del ejemplo de la invención 1 en que el condensador de azufre funciona a una temperatura por debajo del máximo de viscosidad del azufre. También ilustra que el procedimiento de la invención puede funcionar a diferentes presiones. Los valores para el ejemplo de la invención 2 se tabulan en la tabla 3 siguiente.

Tabla 3. Ejemplo de la invención 2

Corriente (según la Fig. 2)		2	3 (a 4)	5a	3 (a 17)	5b	5c	7ii	5d
Temperatura	°C	140	25	442	25	700	410	155	155
Presión	bar(g)	2,00	2,00	0,50	2,00	0,49	0,47	0,45	0,45
Flujo másico	Kg/h	100	34,3	576	65,5	641,5	641,5	441,7	199,7
Carga de calor del condensador de azufre				80 kW					
Carga de calor del intercambiador de calor				177 kW					
Composición									
S ₂	% en moles	0,0	0,0	2,2	0,0	55,9	0,9	0,0	0,0
S ₃	% en moles	0,0	0,0	0,3	0,0	3,5	0,1	0,0	0,0
S ₄	% en moles	0,0	0,0	0,2	0,0	0,9	0,1	0,0	0,0
S ₅	% en moles	0,0	0,0	2,4	0,0	1,3	1,2	0,3	0,0
S ₆	% en moles	0,0	0,0	19,5	0,0	2,0	11,0	14,7	0,0
S ₇	% en moles	0,0	0,0	19,0	0,0	1,0	10,2	7,2	0,0
S ₈	% en moles	100,0	0,0	24,7	0,0	0,3	15,4	77,6	0,0
SO ₂	% en moles	0,0	0,0	31,6	0,0	34,9	60,9	0,2	99,8
O ₂	% en moles	0,0	100,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0
S _{n_promedio}		8,0		6,8		2,4	6,9	7,6	7,6

A partir de esta modelización es evidente que el condensador de azufre requerido en las realizaciones de la invención de los ejemplos de la invención 1 y 2 puede tener un tamaño mucho menor que el del ejemplo comparativo. La relación de masa suministrada al condensador de azufre en la figura 2 en comparación con la de la figura 1 es 628/1589 o 0,40. Además, la cantidad de azufre condensado en la realización del ejemplo comparativo es de 99,8 % de 1406 kg/h, que es sustancialmente más de 10 veces la cantidad de azufre fundido suministrada a la reacción de combustión sumergida. Sin embargo, la cantidad de azufre condensado en la realización del ejemplo de la invención 1 es de 99,8 % de 446 kg/h, que es sustancialmente menos de 10 veces la cantidad de azufre fundido suministrada a la reacción de combustión sumergida.

Como se ha mencionado, las cargas de calor calculadas (es decir, la cantidad de energía que se elimina del procedimiento) del condensador de azufre 6 y del intercambiador de calor 18 se muestran en las tablas 1 a 3. La carga térmica total en el ejemplo de la invención 1 es la misma que en el ejemplo comparativo, pero lo que es más importante en este procedimiento de la invención, más de 70 % de esa carga térmica total se puede recuperar en el intercambiador de calor 18 que funciona a una temperatura superior a 400 °C y menos de 30 % de la carga térmica se recupera del condensador de azufre 6 a una temperatura mucho más baja. La energía recuperada del intercambiador de calor 18 se recupera a una temperatura más alta y tiene más valor económico y se puede usar para la producción de vapor de agua a alta presión (p. ej., 60 barg) y/o el sobrecalentamiento del vapor de agua. No se produce condensación en el intercambiador de calor 18 y, por lo tanto, no es necesario tratar ningún líquido viscoso para recuperar esta energía.

La carga térmica total mostrada en la Tabla 3 para el ejemplo de la invención 2 es mayor en comparación con los otros ejemplos, ya que debido a la menor temperatura de condensación en el condensador de azufre, sale menos vapor de azufre en la corriente 5d y, por lo tanto, más azufre fundido en la corriente 1 se convierte en dióxido de azufre. Sin embargo, como en el ejemplo de la invención 1, aproximadamente 70 % de la carga térmica total se puede recuperar en el intercambiador de calor 18.

Con fines ilustrativos, la figura 3 compara la temperatura real de la mezcla de gases durante las etapas de combustión sumergida y en fase de vapor en el ejemplo de la invención 1 con la temperatura esperada durante estas etapas si se asumiera que un único alótopo de azufre está presente en la mezcla en su totalidad, lo cual es normal para la mayoría

de los gases. Es evidente a partir de la figura 3 que la presencia de los otros alótopos de azufre da como resultado una enorme diferencia entre la temperatura real del gas y las temperaturas basadas en la suposición de un solo alótropo durante esta etapa de combustión en fase de vapor.

- 5 A partir de los ejemplos anteriores, resulta claramente evidente que la invención permite una reducción sustancial en el tamaño, la complejidad y el coste del equipo de condensación de azufre usado en este procedimiento y también una mejora significativa en la recuperación de energía a alta temperatura.

REIVINDICACIONES

1. Un sistema para la producción de dióxido de azufre gaseoso que comprende:

5 un reactor de combustión sumergida para la combustión de azufre fundido a dióxido de azufre que comprende una entrada para un suministro de azufre fundido, una entrada para un suministro de oxígeno con una pureza de $\geq 90\%$ en volumen, una entrada para el azufre del condensador y una salida;

una cámara de combustión en fase de vapor para la combustión de vapor de azufre a dióxido de azufre que comprende una entrada conectada a la salida del reactor de combustión sumergida, una entrada para un suministro de oxígeno con una pureza de $\geq 90\%$ en volumen y una salida;

10 un aparato para enfriar un gas y para condensar vapor de azufre en azufre líquido que comprende una entrada conectada a la salida de la cámara de combustión en fase de vapor, una salida para el azufre líquido conectada a la entrada de azufre condensado del reactor de combustión sumergida y una salida para una mezcla de gases que comprende dióxido de azufre y vapor de azufre residual.

2. El sistema de la reivindicación 1, en donde el aparato para enfriar un gas y para condensar vapor de azufre en azufre líquido comprende:

15 un intercambiador de calor para enfriar un gas que comprende la entrada conectada a la salida de la cámara de combustión en fase de vapor, y una salida; y

20 un condensador de azufre para condensar el vapor de azufre en azufre líquido que comprende una entrada conectada a la salida del intercambiador de calor, la salida para el azufre líquido conectada a la entrada de azufre condensado del reactor de combustión sumergida y la salida para una mezcla de gases que comprende dióxido de azufre y vapor de azufre residual.

3. El sistema de la reivindicación 1, en donde el condensador de azufre tiene un tamaño para condensar menos de 10 veces la masa de azufre fundido suministrada al reactor de combustión sumergida.

4. Una instalación de ácido sulfúrico que comprende:

el sistema de producción de dióxido de azufre de la reivindicación 1;

25 una cámara de combustión secundaria para la combustión del vapor de azufre residual a dióxido de azufre que comprende una entrada conectada a la salida del condensador de azufre para la mezcla de gases, una entrada para un gas que contiene oxígeno y una salida para el gas de procedimiento que consiste esencialmente en dióxido de azufre y oxígeno;

30 un aparato de contacto para convertir el dióxido de azufre en trióxido de azufre que comprende una entrada conectada a la salida de gas de procedimiento de la cámara de combustión secundaria y una salida para el trióxido de azufre; y

un sistema de absorción para convertir el trióxido de azufre en ácido sulfúrico que comprende una entrada conectada a la salida de trióxido de azufre del aparato de contacto y una salida para el ácido sulfúrico.

35 5. La instalación de ácido sulfúrico de la reivindicación 4, en donde el aparato de contacto es un reactor tubular enfriado por sal fundida.

6. La instalación de ácido sulfúrico de la reivindicación 4, en donde el reactor de combustión sumergida, la cámara de combustión en fase de vapor y la cámara de combustión secundaria comparten un suministro común de oxígeno con pureza $\geq 90\%$ en volumen.

40 7. La instalación de ácido sulfúrico de la reivindicación 4, en donde la cámara de combustión secundaria comprende una entrada para el gas reciclado del sistema de absorción en donde el gas reciclado comprende dióxido de azufre y oxígeno.

8. La instalación de ácido sulfúrico de la reivindicación 4, en donde la instalación de ácido sulfúrico es una instalación de ácido sulfúrico de absorción única, contacto único.

9. Un método para producir dióxido de azufre que comprende:

45 combustión del azufre fundido con oxígeno con una pureza de $> 90\%$ en volumen usando combustión sumergida para producir una primera mezcla de gases que comprende dióxido de azufre y vapor de azufre que comprende moléculas de azufre S_n en donde $n \geq 2$;

50 combustión en fase de vapor del vapor de azufre de la primera mezcla de gases con oxígeno o aire enriquecido en oxígeno para producir una segunda mezcla de gases que comprende dióxido de azufre y vapor de azufre en donde las concentraciones de dióxido de azufre y vapor de azufre en la segunda mezcla de gases son mayores y menores, respectivamente, que las concentraciones en la primera mezcla de gases;

- enfriamiento de la segunda mezcla de gases para producir una tercera mezcla de gases más fría que comprende dióxido de azufre y vapor de azufre; y
- condensación del vapor de azufre en azufre líquido a partir de la tercera mezcla de gases para producir una cuarta mezcla de gases que comprende dióxido de azufre y vapor de azufre residual;
- 5 caracterizado por que el número promedio n_{promedio} de los átomos de azufre en las moléculas de azufre en la segunda mezcla de gases es al menos 20 % menor que el n_{promedio} de los átomos de azufre en las moléculas de azufre en la primera mezcla de gases.
10. El método de la reivindicación 9, caracterizado por que el número promedio n_{promedio} de los átomos de azufre en las moléculas de azufre en la segunda mezcla de gases es más de 50 % menor que el n_{promedio} de los átomos de azufre en las moléculas de azufre en la primera mezcla de gases.
11. El método de la reivindicación 9, en donde la etapa de enfriamiento se realiza a una temperatura por encima del punto de rocío del azufre y el enfriamiento elimina más de 50 % de la energía liberada durante la combustión del azufre en las etapas de combustión sumergida y combustión en fase de vapor.
- 15 12. El método de la reivindicación 9, en donde de 30 a 50 % del oxígeno total quemado en las etapas de combustión sumergida y en fase de vapor se quema en la etapa de combustión sumergida y de 50 a 70 % del oxígeno total se quema en la etapa de combustión en fase de vapor.
13. El método de la reivindicación 9, en donde el número promedio de átomos de azufre de las moléculas de S_n para todos los $n \geq 2$ en la primera mezcla de gases está en el intervalo de 6,4 a 7,0;
- 20 y/o en donde el número promedio de átomos de azufre de las moléculas de S_n para todos los $n \geq 2$ en la segunda mezcla de gases está en el intervalo de 2,1 a 3.
- y/o en donde el número promedio de átomos de azufre de las moléculas de S_n para todos los $n \geq 2$ en la tercera mezcla de gases está en el intervalo de 6,4 a 7,0.
14. El método de la reivindicación 9, en donde la temperatura de la primera mezcla de gases está en el intervalo de 440 a 500 °C;
- 25 y/o en donde la temperatura de la segunda mezcla de gases está en el intervalo de 650 a 700 °C;
- y/o en donde la temperatura de la tercera mezcla de gases está en el intervalo de 400 a 450 °C.
15. Un método para producir ácido sulfúrico en una instalación de ácido sulfúrico que comprende:
- 30 producir dióxido de azufre según el método de la reivindicación 9;
- quemar el vapor de azufre residual en la cuarta mezcla de gases con un gas que contiene oxígeno usando combustión secundaria para producir gas de procedimiento que consiste esencialmente en dióxido de azufre y oxígeno;
- convertir el dióxido de azufre del gas de procedimiento en trióxido de azufre usando un aparato de contacto que contiene un catalizador de conversión; y
- absorber el trióxido de azufre usando un aparato de absorción para producir ácido sulfúrico.

35

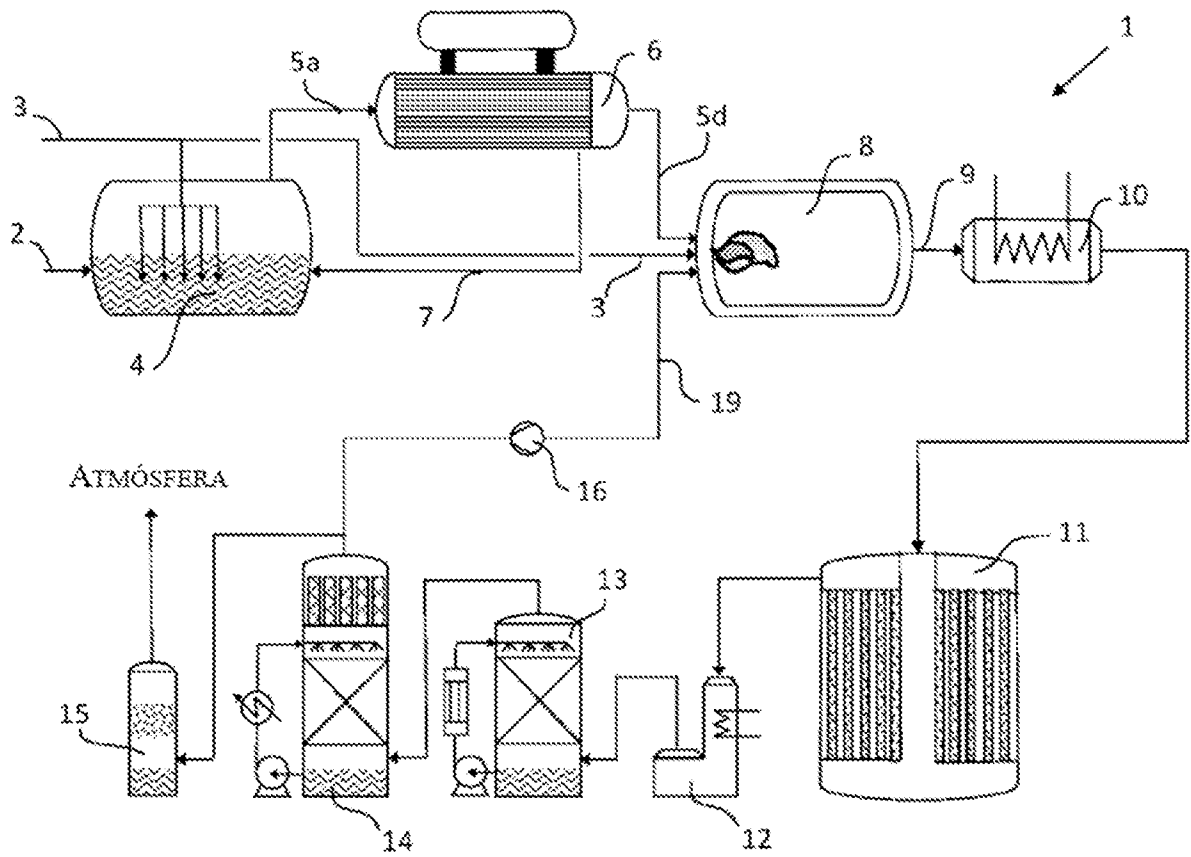


FIG. 1a
Técnica anterior

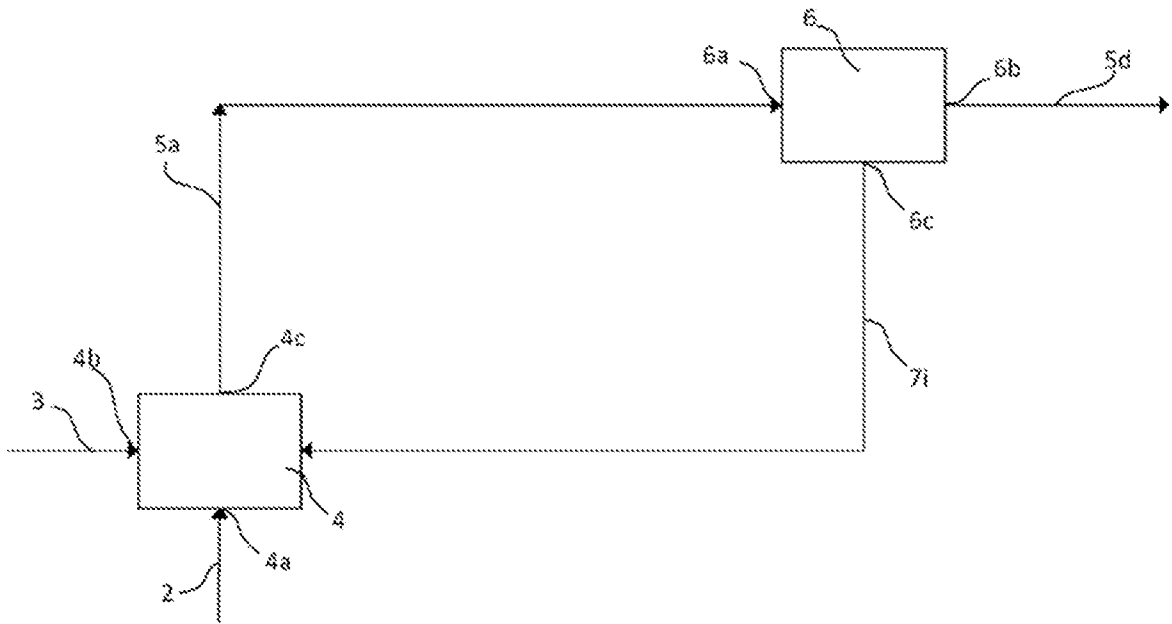


FIG. 1b
Técnica anterior

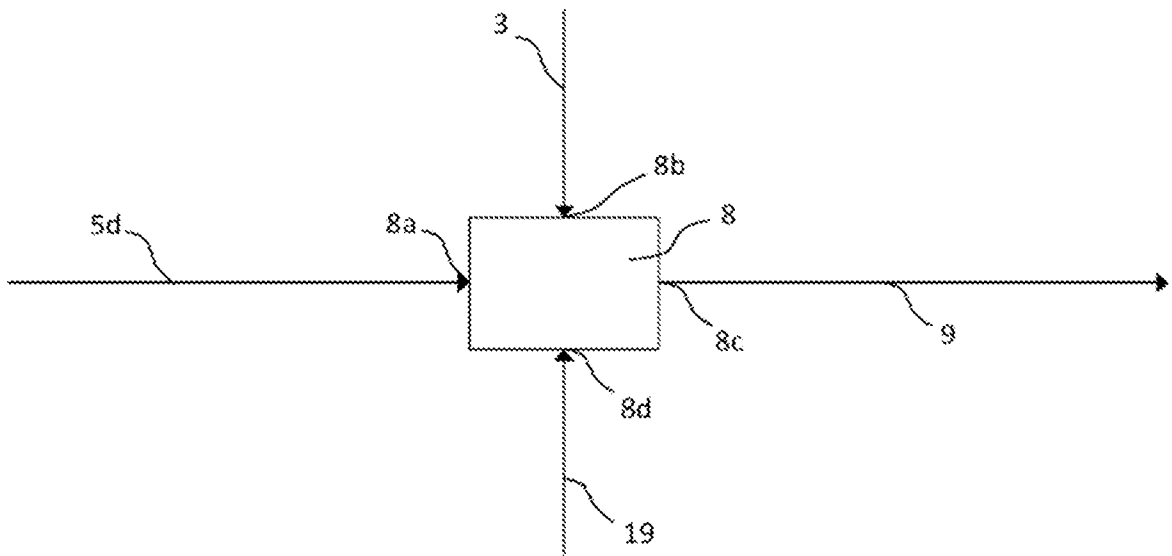


Fig. 1c
Técnica anterior

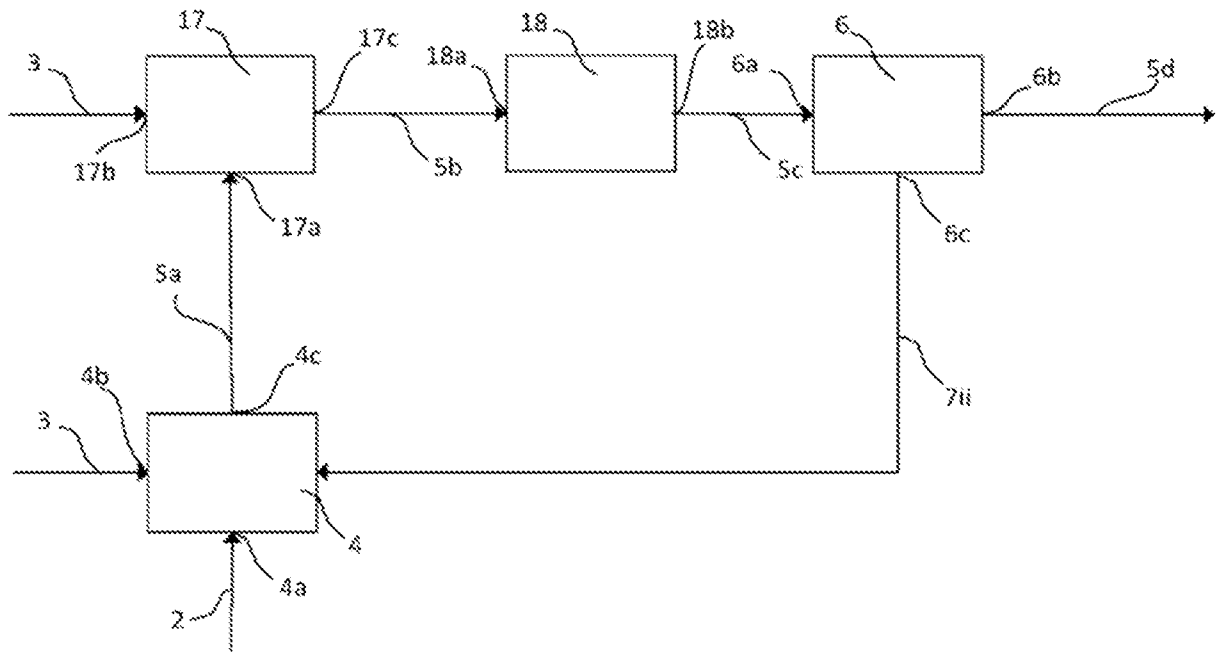


FIG. 2

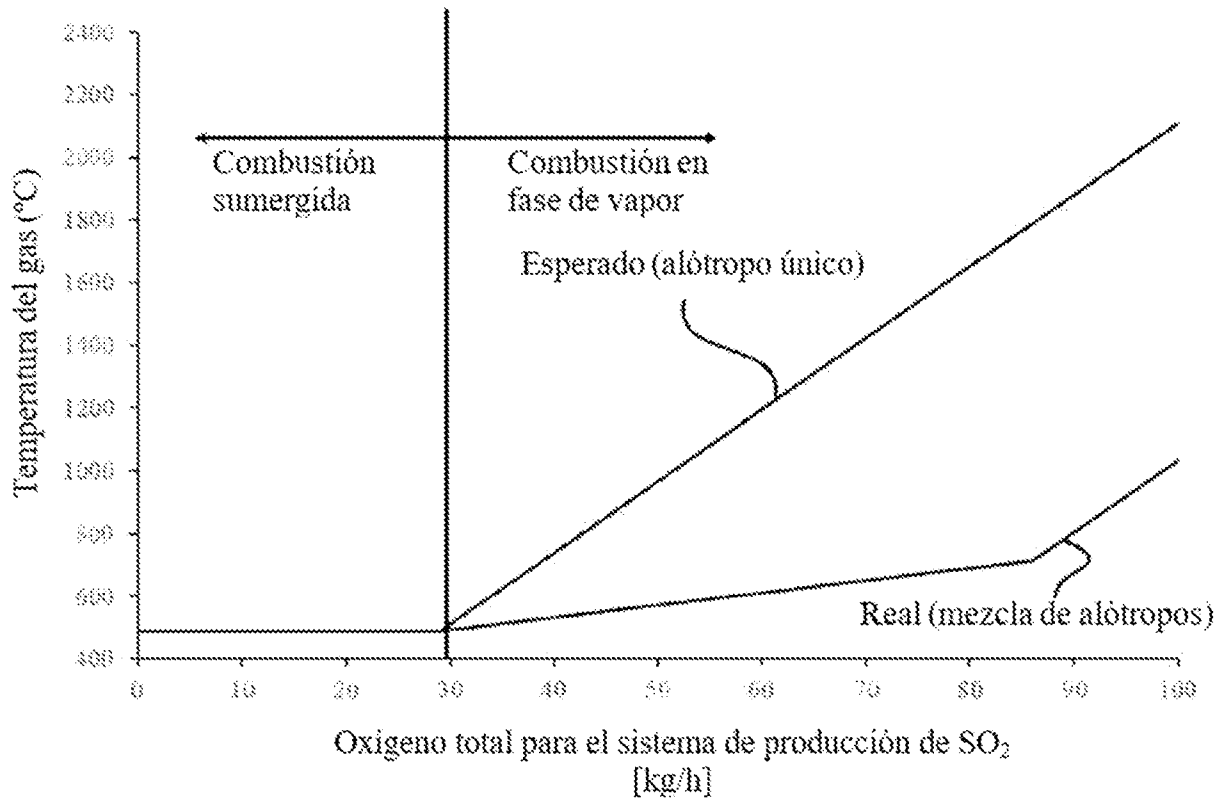


FIG. 3