



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 055**

51 Int. Cl.:
B01D 53/52 (2006.01)
B01D 53/58 (2006.01)
C01B 17/64 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02715061 .4**
96 Fecha de presentación : **08.03.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1392415**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.03.2004**

54 Título: **Procedimiento de producción de tiosulfato de amonio.**

30 Prioridad: **14.03.2001 US 808618**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.04.2011

73 Titular/es: **Mark C. Anderson**
8911 Kennet Valley Road
Spring, Texas 77379, US
Ronald E. Shafer y
Sidney P. White

72 Inventor/es: **Shafer, Ronald, E.;**
Anderson, Mark, C. y
White, Sidney, P.

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 357 055 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

Antecedentes de la invención

Campo de la Invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de tiosulfato de amonio y, más particularmente, a un procedimiento para producir tiosulfato de amonio a partir de una corriente de gas de alimentación que contiene una mezcla de amoníaco y sulfuro de hidrógeno.

Descripción de la Técnica Anterior

10 Los gases de amoníaco y sulfuro de hidrógeno se encuentran frecuentemente juntos en mezclas con agua u otros componentes gaseosos. Dichas mezclas son con frecuencia un subproducto del refinado del petróleo y su procesamiento químico, en particular cuando se procesan crudos y materias primas que contienen componentes nitrogenados y sulfurados. El amoníaco y el sulfuro de hidrógeno no solo pueden aparecer de forma natural en la materia prima, sino que también pueden producirse como productos de descomposición de procesos tales como destilación, craqueo y coquización. El contenido en nitrógeno y azufre de un material de alimentación puede reducirse mediante conversión en amoníaco y sulfuro de hidrógeno a través de procesos de tratamiento catalítico con hidrógeno tales como hidrosulfuración, hidro craqueo, y reformado. Las mezclas de amoníaco y sulfuro de hidrógeno también pueden ser el resultado de procedimientos como reducción de menas, refinado de metales, fabricación de papel y destilación de carbón.

15 Estos gases derivados eran considerados como desechos y, obien se incineraban o bien se quemaban en calderas de combustión para recuperar su valor como combustibles. no obstante, la combustión no es un medio deseable de eliminación, ya que los óxidos de nitrógeno y azufre producidos y presentes en los gases de chimenea son corrosivos, causan antiestéticas columnas de humo y contribuyen a la contaminación atmosférica.

20 El amoníaco y el sulfuro de hidrógeno también están presentes en aguas sulfhídricas producidas a partir de dichos procesos o son obtenidos mediante lavado de los gases anteriormente mencionados para eliminar el amoníaco o el sulfuro de hidrógeno de ellos. En el pasado, las aguas sulfhídricas de deshecho se eliminaban frecuentemente vertiéndolas a arroyos, ríos, lagos, océanos u otras masas de agua adecuadas.

25 Como consecuencia de la creciente preocupación por la contaminación acuática y aérea, junto con las estrictas normativas concernientes a la calidad de los efluentes gaseosos y acuosos de las plantas, se han desarrollado distintos procesos para tratar estas corrientes efluentes en productos derivados. La extracción del amoníaco y el sulfuro de hidrógeno nocivos de la aguas sulfhídricas se ha empleado para mejorar la calidad de las aguas efluentes; sin embargo, los gases extraídos, generalmente denominados gases resultantes del tratamiento de aguas ácidas (SWSG) todavía presentan problemas para su eliminación. La mayoría de los procedimientos de la técnica que se han ocupado de las corrientes de SWSG han sido complicadas, o requerían una gran inversión en la planta, o implicaban altos costes de operación, o no eran capaces de producir un producto listo para lanzar al mercado para el que existiera una demanda estable razonable, o eran inadecuados para el tratamiento de corrientes de productos derivados relativamente pequeñas o intermitentes. Aunque algunos de estos procesos proporcionan un medio adecuado para eliminar los efluentes de los productos derivados, no son capaces de proporcionar productos con valor comercial.

30 Sería claramente deseable tener un proceso para procesar una corriente de gas que contenga amoníaco y sulfuro de hidrógeno mediante el que se pudiera producir un producto vendible. Hasta el momento, el documento de patente de EE. UU. Nº 3.431.070 divulga un procedimiento para el tratamiento de mezclas de gases de amoníaco y sulfuro de hidrógeno para producir tiosulfato de amonio y sulfuro, estando el sulfuro típicamente presente en las soluciones acuosas de tiosulfato de amonio en forma de cristales finamente divididos.

Sumario de la invención

35 Es, por lo tanto, un objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para recuperar el valor del amoníaco presente en un SWSG mediante su conversión en tiosulfato de amonio, un producto químico listo para lanzar al mercado.

45 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para producir tiosulfato de amonio a partir de una mezcla de gases que comprende amoníaco y sulfuro de hidrógeno utilizando el amoníaco presente en ella sin la necesidad de separarlo del resto de componentes de la mezcla y sin la necesidad de amoníaco de ninguna fuente adicional.

50 Otro objetivo adicional de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la producción de tiosulfato de amonio a partir de una mezcla de gases que comprende amoníaco y sulfuro de hidrógeno en la que el sulfuro de hidrógeno en exceso de los requerimientos estequiométricos se desecha selectivamente como corriente de gas liberado esencialmente libre de amoníaco y sulfuro de hidrógeno.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para producir tiosulfato de amonio a partir de una mezcla de gases que comprende amoníaco y sulfuro de hidrógeno en la que una corriente efluente del proceso,

gaseosa o líquida, no afecta de forma adversa al entorno o a los procedimientos subsiguientes.

5 Según el procedimiento de la presente invención, una mezcla de gas de alimentación que comprende sulfuro de hidrógeno y amoníaco se pone en contacto, preferiblemente en una torre de absorción de tipo spray, con una corriente absorbente acuosa que contiene tiosulfato de amonio, bisulfato de amonio y sulfuro de amonio en una primera zona de reacción. El contacto se conduce bajo condiciones que limitan la conversión del sulfuro en tiosulfato y produce una corriente absorbente rica en amoníaco que tiene una menor concentración en sulfuro--es decir, una corriente débil de sulfuro. El sulfuro de hidrógeno que no ha reaccionado se elimina de la corriente rica en amoníaco en la primera zona de reacción, produciendo o dejando un producto líquido de primera zona de reacción libre de gases no absorbidos. El dióxido de azufre gaseoso de una corriente de gas adecuada que contenga dióxido de azufre es absorbido por la corriente absorbente rica en amoníaco en ausencia de cualquier cantidad sustancial de sulfuro de hidrógeno en una segunda zona de reacción para producir un producto de segunda zona de reacción libre de gases sin absorber. Al menos una parte del producto de la segunda zona de reacción se recircula a la primera zona de reacción. Una corriente acuosa de producto de tiosulfato de amonio es recuperado de una de las zonas primera o segunda de reacción.

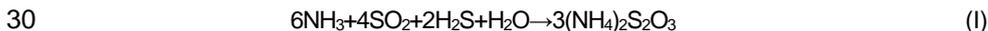
10 En el procedimiento de la presente invención, mediante la limitación de la conversión del sulfuro en tiosulfato, se produce una corriente con una menor concentración en sulfuro, y el sulfuro de hidrógeno sin reaccionar es eliminado de la corriente débil de sulfuro en la primera zona de reacción. La corriente débil de sulfuro de la primera zona de reacción pasa a una segunda zona de en la que entra en contacto con una corriente gaseosa que contiene SO₂ que es absorbido de la corriente gaseosa, convirtiendo el ión sulfuro en bisulfuro.

Descripción Breve de las Figuras

20 La figura única es un diagrama esquemático del procedimiento de la presente invención.

Descripción de las Realizaciones Preferidas

25 Aunque la presente invención será descrita con aplicación concreta para el uso de una corriente de SWSG como mezcla de gases de alimentación empleada en el procedimiento de la presente invención, deberá entenderse que no se limita a ello y que la mezcla de gases de alimentación puede ser cualquier mezcla de amoníaco y sulfuro de hidrógeno, en la que la relación molar entre el amoníaco y el sulfuro de hidrógeno no sea superior a 3 y que puede contener otros gases, así como incorporar determinados líquidos, independientemente de la fuente de dicho gas de alimentación. Una corriente típica de SWSG generalmente contiene concentraciones molares iguales de amoníaco, sulfuro de hidrógeno y vapor de agua. En consecuencia, el sulfuro de hidrógeno está presente en cantidades en exceso de las requeridas para producir tiosulfato de amonio según la siguiente ecuación, bien conocida:



De este modo, para producir 1,0 moles de tiosulfato de amonio, se necesitan 2,0 moles de amoníaco, 4/3 moles de dióxido de azufre y 2/3 moles de sulfuro de hidrógeno.

35 Con referencia a la figura, una mezcla de gases de alimentación, por ejemplo una corriente de SWSG, entra en una columna 10 del predepurador a través de una línea 12. La columna 10 del depurador puede comprender cualquier forma de dispositivo de contacto de gases/líquidos, preferiblemente de la variedad contracorriente, en la que la mezcla de gases de alimentación que entran en la columna 10 del depurador a través de la línea 12 se pone en contacto con una solución del depurador de tiosulfato de amonio u otro medio de lavado adecuado introducido en la columna 10 del depurador a través de la línea 14, habiendo sido la corriente 14 calentada en el intercambiador 16 media una fuente de vapor de la línea 18 y comprendiendo una corriente 13 de reciclado de la columna 10 del depurador más cualquier solución recuperada. La línea 13, la bomba 15 y la línea 14 forman un bucle de reciclado de la columna del depurador, siendo añadida la solución recuperada al bucle a medida que se necesita. La columna 10 del depurador puede operar a una temperatura aproximadamente igual, o ligeramente superior, a la temperatura de la corriente de SWSG en la línea 12, por ejemplo, aproximadamente 82°C (180°F), para evitar la condensación y la consiguiente acumulación de agua. El intercambiador 16 sirve para asegurar que la solución entrante del prelavador se mantiene a una temperatura ligeramente superior a la del gas de alimentación que entra a través de la línea 12 con el fin de evitar la acumulación de agua en la columna 10 del depurador.

45 La columna 10 del depurador realiza la función de eliminar trazas de impurezas que podrían afectar de forma adversa a la calidad del producto deseado de tiosulfato de amonio. Es bien sabido que las corrientes de SWSG pueden contener fenoles, ácidos orgánicos, hidrocarburos y cianuro de hidrógeno, por mencionar solo unos pocos. El cianuro de hidrógeno puede reaccionar con tiosulfato, produciendo tiocianato, mientras que los ácidos orgánicos pueden reaccionar con amoníaco, produciendo fenatos de alto punto de ebullición y las correspondientes sales de los ácidos. Los hidrocarburos/aceites acumulados son periódicamente eliminados de la columna 10 del depurador espumando la parte superior de la solución acuosa del prelavador, siendo los hidrocarburos/aceites eliminados de la columna 10 del depurador a través de la línea 22 y la válvula 23 para ser enviados a desechos o a tratamiento adicional. Una corriente de purga de la solución del prelavador se libera periódicamente del bucle de reciclado de la columna 10 del depurador a través de la línea 24, la válvula 26 y la línea 28. La solución recuperada de tiosulfato recuperada de la corriente 32 de producto de tiosulfato se introduce periódicamente en el bucle de reciclado de la columna del depurador hacia la línea 30 y la válvula 34.

La columna 10 del depurador puede comprender cualquier dispositivo de contacto gas/líquido, preferiblemente de la variedad contracorriente, y puede emplear bandejas, así como empaquetamiento al azar o estructurado. La solución del depurador no es necesariamente tiosulfato de amonio acuoso, sino que puede ser otras soluciones, dependiendo de las impurezas presentes en el gas de alimentación en la línea 12. Por último, ha de reconocerse que si el gas de alimentación de la línea 12 no contiene impurezas que sean perjudiciales para el proceso o el producto final, se puede prescindir del prelavador 10 en su totalidad.

El gas prelavado se elimina según una fracción de cima de la columna 10 del depurador es introducida a través de la línea 36 y es introducido en un lavador 38 venturi, donde entra en contacto con una corriente absorbente acuosa, introducida mediante la línea 40 a través de la válvula 42. La corriente absorbente acuosa está compuesta principalmente por entre un 40 y un 80% en peso de tiosulfato de amonio disuelto (ATS) y de 0,5 a 8% en peso de bisulfato de amonio disuelto (ABS) y sulfito de amonio (AS), así como cantidades menores de otras sales de amonio y especies sulfuradas. El sulfuro de hidrógeno y el amoniaco que son absorbidos en el lavador 38 venturi reaccionan con los iones de sulfito acuosos presentes en la corriente absorbente introducida a través de la línea 40 según la ecuación I anterior para producir el tiosulfato de amonio. Como la reacción de sulfuro de hidrógeno en la fase líquida para producir tiosulfato ocurre instantáneamente, es necesario de acuerdo con el procedimiento de la presente invención limitar la conversión del ión sulfito en ión tiosulfato. Si la reacción logra llegar a completarse, no habrá amoniaco residual para absorber sióxido de azufre en el sistema de absorción de ABS, o la solución devuelta al sistema de absorción de ABS contendrá sulfuro de amonio, lo que podría resultar en la liberación de sulfuro de hidrógeno en operaciones posteriores, un resultado que ha de evitarse. Como se describe más detalladamente de aquí en adelante, la absorción del sulfuro de hidrógeno puede ser controlada como función del contacto vapor/líquido en el lavador 38, que a su vez varía dependiendo del potencial redox de la corriente absorbente que entra en el lavador 38 a través de la línea 40. Por otro lado, la absorción de amoniaco en la corriente de absorción es casi completa, por lo que se produce una corriente absorbente rica en amoniaco.

La corriente absorbente rica en amoniaco del lavador 38 se introduce en el receptáculo 44. El receptáculo 44 contiene un sistema deflector interno que comprende un deflector 46 de barrera de vapor y una presa 48. De hecho, el receptáculo 44 define una primera cámara 50 que tiene un espacio para gases en la parte superior para permitir que los gases no absorbidos se separen de la corriente absorbente y una segunda cámara 52 que también tiene un espacio para gases por encima de los líquidos que contiene para que se separen los gases no absorbidos. De este modo puede verse que el líquido de la cámara 50 puede fluir hacia el interior de la cámara 52. Una corriente de producto de tiosulfato de amonio es limado de la cámara 52 del receptáculo 44 a través de la línea 54 y la bomba 56, una parte de la corriente de producto para a través de la línea 60 y la válvula 62 hacia el interior de la línea 32 para la recuperación de producto y otra parte de la corriente de producto se recircula a través de la línea 58 hacia el lavador 38. Un pH-metro 63 en línea controla el pH de una corriente que discurre transversalmente a través de la vía 60 para asegurarse de que el pH de la solución absorbente que entra en el lavador 38 a través de la línea 58, la válvula 42 y la línea 40 es de aproximadamente 6,5 a aproximadamente 8,0. El pH-metro 63 está conectado a un controlador (no mostrado) que controla la adición de dióxido de azufre al proceso para mantener el pH adecuado.

Como se apuntó anteriormente, es importante en el procedimiento de la presente invención que la absorción del sulfuro de hidrógeno en el lavador 38 sea cuidadosamente controlado con el fin de evitar la conversión total del ión sulfito en ión tiosulfato. Como se apuntó también, esto puede lograrse controlando la relación líquido/gas en el lavador 38, que a su vez se ajusta en respuesta al potencial redox de la corriente absorbente de la línea 58. Una sonda 64 de oxidación/reducción (ORP) controla el potencial redox de la solución absorbente introducida en el lavador 38, ORP 64 sirve en última instancia para controlar, a través de un sistema adecuado de control, la cantidad de líquido absorbente que pasa a través de la válvula 42, controlando así la relación líquido/gas en el lavador 38. Una sonda 66 de gravedad específica en línea determina la gravedad específica de la corriente absorbente que pasa a través de la línea 58. La sonda 66 está conectada a una válvula 68 que periódicamente introduce una corriente (descrita más adelante) a través de la línea 70 para mantener la gravedad específica en el intervalo deseado. Como se describe más adelante, la corriente de la línea 70, aunque contiene bisulfito/sulfito de amonio y tiosulfato residuales, está relativamente diluida y por lo tanto actúa como agua recuperada para controlar la gravedad específica de la corriente específica que entra en el lavador 38.

El gas de salida del receptáculo 44 abandona la cámara 52 del receptáculo 44 a través de la línea 72 y entra en la columna 74, donde pasa en relación contracorriente con una corriente de agua introducida a través de la línea 76. Se ha de entender que el gas de salida que abandona el receptáculo 44 a través de la línea 72 es esencialmente H₂S y contiene únicamente cantidades menores de amoniaco, que es esencialmente completamente eliminado en la columna 74, dejando así un gas de salida en su paso desde la columna 74 a través de la línea 78, que es esencialmente sulfuro de hidrógeno saturado de agua, que puede ser quemado para producir dióxido de azufre para ser empleado en el proceso o, si se desea, puede ser dirigido hacia una unidad de proceso Claus. Todo el sulfuro de hidrógeno y amoniaco absorbido en la columna de agua 74 se convierte en bisulfuro de amonio, que pasa a través de la línea 80 al salir de la columna 74.

Una corriente de gas de dióxido de azufre es introducida en un lavador 82 venturi a través de la línea 84, donde entra en contacto con la corriente absorbente de la línea 58 a través de la válvula 86. Para absorber dióxido de azufre en el lavador 82 es esencial que el amoniaco esté presente en la solución absorbente en la línea 58 como una mezcla de bisulfito y sulfito de amonio. El dióxido de azufre introducido a través de la línea 84 puede ser de una fuente, por ejemplo, combustión de azufre o, como se apuntó anteriormente, combustión de sulfuro de hidrógeno eliminado de la columna 74 a través de la línea 78. También se apreciará que el sióxido de azufre producido por cualquiera de dichos procesos de combustión contendrá típicamente cantidades significativas de nitrógeno y oxígeno. El gas efluente de la cámara 50 del

receptáculo 44 pasa a través de la línea 88 a una columna 90, donde todo el dióxido de azufre restante no absorbido se elimina mediante contacto contracorriente con una solución de lavado que entra en la columna 90 a través de la línea 92. La solución de lavado que entra en la línea 92 está compuesta por el líquido efluente de la columna 74 a través de la línea 80, más una corriente de reciclado de la columna 90 a través de la línea 94, siendo las corrientes 80 y 94 introducidas a través de la línea 98 en un enfriador 100, ese líquido caliente introducido en el enfriador 100 a través de la línea 98 enfriado por aire o alguna fuente adecuada introducida a través de la línea 102 y expulsada del enfriador 100 a través de la línea 104. La corriente de gas que sale de la columna 90 a través de la línea 106 contiene principalmente nitrógeno, oxígeno y vapor de agua con trazas de amoníaco y dióxido de azufre. En este sentido, debería apuntarse que la absorción de amoníaco y dióxido de azufre y la conversión de sulfito de amonio en tiosulfato es exotérmica. En consecuencia, el gas de salida que abandona la cámara 50 del receptáculo 44 contendrá agua vaporizada, que puede ser condensada en la columna 90. Como se anotó anteriormente, el calor de la reacción exotérmica es eliminado mediante intercambio en el enfriador 100.

Como se apuntó anteriormente, la sonda 66 de gravedad específica controla la válvula 68 para permitir que la corriente diluida de la línea 70 proveniente de la descarga de la bomba 96 se emplee como agua recuperada para la corriente absorbente de la línea 58 usada en ambos lavadores 38 y 82.

Como se explica anteriormente, el procedimiento de la presente invención es dependiente de la limitación de la conversión de ión sulfito en ión tiosulfato en la reacción entre la mezcla de gases de alimentación que contiene amoníaco y sulfuro de hidrógeno y la corriente absorbente. El grado de conversión de sulfito de amonio en tiosulfato de amonio viene dado por el potencial de oxidación-reducción (Potencial Redox) de la corriente o solución absorbente. En este caso, el potencial redox se determina por la inserción de un electrodo de platino en la corriente absorbente y comparando su potencial frente a un electrodo de referencia de calomelanos. Más específicamente, en este caso, el potencial redox (E_m) viene dado por la siguiente Ecuación de Nernst:

$$E_m = E_0 + RT/F (\ln([SO_3^-]/[S_2O_3^{2-}]) - [4,6052 RT/F (pH)])$$

[SO_3^-] = Concentración de especies oxidadas, ión sulfito
 25 [$S_2O_3^{2-}$] = concentración de especies reducidas, ión tiosulfato
 E_m = Potencial medido frente a potencial del electrodo de referencia
 E_0 = Potencial de semicelda
 R = Constante del gas, 1,98717 cal/° mol
 F = constante de Faraday 23060,9 cal/v equivalente
 30 T = Temperatura, grados Kelvin

Los datos experimentales han mostrado que el potencial redox debería ser controlado en el intervalo de -250 a -450 mv para asegurar que el sulfito/bisulfito de amonio residual permanece en la corriente absorbente. El procedimiento de la presente invención es llevado a cabo de manera que la relación líquido/gas (L/G) de la corriente absorbente con relación a la mezcla de gases de alimentación se ajusta periódicamente de modo que sea de 4,546 litros:2,832 metros cúbicos de gas en condiciones estándar (SCF) a 454,6 litros:2,832 metros cúbicos de gas en condiciones estándar (SCF). Se observó que el aumento de la proporción de líquido hace al potencial redox más negativo, lo que resulta en la formación de sulfuro de amonio en el receptáculo 44. Variando la proporción de líquido de la solución absorbente, se limita la absorción de sulfuro de hidrógeno y, de forma concomitante, se limita la conversión de ión sulfito en ión tiosulfato. En este sentido, y como se señaló previamente, la reacción del sulfuro de hidrógeno y la corriente absorbente para producir tiosulfato es básicamente instantánea. En consecuencia, el control de la absorción de sulfuro de hidrógeno debe ser mantenido para que no se dé la conversión completa del ión sulfito en ión tiosulfato.

En general, la corriente absorbente empleada en los lavadores venturi tendrá una composición que comprende desde aproximadamente un 40 a aproximadamente un 85% en peso de tiosulfato de amonio y de aproximadamente un 0,5 a aproximadamente un 8% en peso de una mezcla de bisulfato de amonio y sulfito de amonio, entendiéndose que cantidades menores de otras sales de amonio y especies sulfuradas pueden estar también presentes.

Aunque la invención se ha descrito anteriormente con relación a lavado en una sola etapa del SO_2 que entra en la cámara 50 a través de la línea 84, ha de entenderse que podría utilizarse un lavado en dos etapas. Por ejemplo, el receptáculo 44 podría ser modificado para incluir un segundo deflector 46, formando de hecho una cámara adicional como la 50. Con la adición de otro lavador de venturi a la cámara adicional, el gas del espacio superior sobre el líquido sería devuelto al lavador de venturi adicional para ser puesto en contacto con la solución de lavado de la línea 58.

Aunque el procedimiento ha sido descrito anteriormente con relación al uso de lavadores de venturi, ha de entenderse que otros tipos de dispositivos de lavado o de absorción, generalmente de tipo spray, pueden ser empleados. Los sistemas de absorción de tipo aspersión unidades de contacto son deseables, ya que son los únicos que se pueden aplicar a sistemas en los que existe una elevada solubilización de gases, tal como, en este caso, la absorción de sulfuro de

hidrógeno en la corriente absorbente. Ejemplos no limitantes de dispositivos de absorción de aspersión que pueden utilizarse, además de los lavadores de venturi descrito anteriormente, incluyen torres de aspersión, torres de aspersión ciclónicas y lavadores tipo jet. Debe entenderse que pueden emplearse otros tipos de sistemas de absorción o de contacto gas/líquido, siempre que puedan ser controlados para limitar la absorción de sulfuro de hidrógeno en el líquido absorbente. Así, aunque pueden emplearse algunos lavadores en contracorriente reales, tales dispositivos deberían ser diseñados cuidadosamente, ya que proporcionan un gran número de unidades de transferencia y podrían resultar en una excesiva absorción de sulfuro de hidrógeno en el líquido absorbente.

Aunque el procedimiento de la presente invención ha sido descrito con relación a que los lavadores venturi se monten en un receptáculo o tambor 44 horizontal, se reconocerá que el lavador 38 podría estar en la entrada a la columna 74, mientras que el lavador 82 podría estar en la entrada a la columna 90. Aunque no altera el proceso global, esto podría permitir a la columna 74 operar a una presión menor que la columna 90, lo que permitiría ahorros de energía, que, en la realización mostrada, son necesarios para la combustión de aire. Las corrientes de SWSG se liberan normalmente a aproximadamente 205kPa (15psig). Situando los lavadores de venturi en las entradas de las columnas, simplemente sería necesario comprimir el aire empleado para la combustión a 115-135kPa (2 a 5 psig) en lugar de a los 205kPa (15psig) necesarios, de acuerdo con el procedimiento descrito, para mantener el equilibrio del nivel de líquido en el tambor 44 horizontal.

Para ilustrar de modo más completo la presente invención, se presenta el siguiente ejemplo no limitante.

Una corriente de SWSG que contiene 51 t/día de amoníaco y 102 t/día de sulfuro de hidrógeno se carga como corriente de alimentación del proceso en la línea 12 generalmente como se establece más adelante en el dibujo. Para proporcionar dióxido de azufre, se suministra un gas ácido de un regenerador de aminas, azufre o sulfuro de hidrógeno reciclado a un incinerador o a un quemador/caldera de reacción de azufre para producir 128t/día de dióxido de azufre para alimentar el proceso. Treinta y cuatro (34) toneladas de sulfuro de hidrógeno en el SWSG reaccionan con la solución absorbente para formar 222t/día de tiosulfato de amonio. Las otras 68t/día de sulfuro de hidrógeno presentes en el SWSG son liberadas para combinarse con una corriente de gas enfriado en un punto posterior una unidad de combustión de Claus de la planta de forma que el sulfuro de hidrógeno expulsado puede ser recuperado como azufre elemental o recirculado al incinerador para producir dióxido de azufre. El tiosulfato de amonio producido es una solución acuosa al 60% en peso cuya concentración puede ser controlada por la cantidad de agua de aporte añadida al proceso y mediante las temperaturas de operación de los receptáculos de reacción y columnas 74 y 90.

El procedimiento de la presente invención proporciona muchas ventajas no resaltadas hasta este momento en procedimientos para producir tiosulfato de amonio, particularmente a partir de corrientes de gas tales como corrientes de SWSG. Una corriente típica de SWSG contiene 1 mol de amoníaco: 1 mol de H_2S :1 mol de vapor de agua. En consecuencia, el sulfuro de hidrógeno está presente en una cantidad que es tres veces los requerimientos estequiométricos para la reacción para producir tiosulfato de amonio. Utilizando el procedimiento de la presente invención, el exceso de sulfuro de hidrógeno se expulsa y, como se apunta anteriormente, puede ser utilizado para producir azufre o para proporcionar dióxido de azufre al proceso. El procedimiento de la presente invención es también más sencillo que los procedimientos convencionales para producir tiosulfato de amonio, que llevan a cabo la reacción en dos reactores: uno para que reaccione el dióxido de azufre con amoníaco acuoso para formar sulfito de amonio y bisulfito, el otro para hacer reaccionar el producto de la primera reacción para obtener tiosulfato de amonio mediante reducción con ión sulfuro o azufre elemental. Esto requiere la adición de agua suficiente para mantener el sulfito/bisulfito en disolución, resultando en una concentración de tiosulfato en la corriente de producto bastante inferior al 60%. En consecuencia, para obtener una corriente de producto de un 60% en peso de tiosulfato de amonio, el exceso de agua tiene que ser eliminado mediante un equipamiento y gasto energético adicionales. Dado que el procedimiento de la presente invención, los iones sulfito, bisulfito y sulfuro se convierten inmediatamente en tiosulfato, sus concentraciones nunca exceden aquellas solubles en una solución concentrada de tiosulfato. En consecuencia, la reacción se lleva a cabo en condiciones que producen un producto de tiosulfato de amonio acuoso de un 60% en peso y que no requiere eliminación de agua o gasto adicional. El producto acuoso de tiosulfato de amonio de la presente invención contiene el tiosulfato de amonio en una concentración suficientemente alta como para que cuando la solución se enfría hasta temperatura ambiente por un medio adecuado, como evaporación a vacío, se produce una cantidad sustancial de tiosulfato de amonio sólido. Esto permite la producción de un producto sólido de tiosulfato de amonio por separación del sólido del líquido por medios convencionales, seguida de los pasos adecuados, como secado, molido y triturado.

Una característica del procedimiento de la presente invención es que el gas no absorbido del SWSG, compuesto principalmente de agua y H_2S , es expulsado del proceso separado de los gases no absorbidos que entran en la corriente de dióxido de azufre de alimentación. De hecho, los datos experimentales muestran que no es necesario usar la corriente de gas no absorbido, compuesta principalmente de nitrógeno y oxígeno, para separar el sulfuro de hidrógeno del líquido absorbente. Como se señala, una ventaja de esta separación es que el sulfuro de hidrógeno que no reacciona puede ser usado como una fuente de azufre para producir dióxido de azufre sin hacer que gases inertes, como nitrógeno, circulen en el proceso. Dado que la corriente de gas no absorbido de la corriente de dióxido de azufre de alimentación es principalmente nitrógeno, oxígeno y quizás trazas de dióxido de azufre, esta corriente puede ser liberada a la atmósfera sin preocuparse por la contaminación. De hecho, es una característica de la presente invención que todas estas corrientes producidas en el proceso, tanto las líquidas como las gaseosas, vendibles (la corriente de tiosulfato de amonio), o son útiles en reacciones posteriores (conversión de sulfuro de hidrógeno en azufre o dióxido de azufre), o no son perjudiciales para el medio ambiente (el nitrógeno y el oxígeno no absorbidos de la corriente de alimentación de dióxido de azufre

pueden ser liberados a la atmósfera), o pueden ser tratados para su posterior reciclado en el sistema a través de la unidad de tratamiento de aguas ácidas, o pueden ser enviados a sistemas de tratamiento típicos para separar mezclas aceite/agua en el caso de que la corriente de alimentación de SWSG esté contaminada con compuestos orgánicos.

5 La descripción precedente y los ejemplos ilustran realizaciones seleccionadas de la presente invención. A la luz de lo anterior, las variaciones y modificaciones serán sugeridas a un experto en la técnica, todas las cuales están dentro del ámbito de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir tiosulfato de amonio que comprende:
- 5 (a) poner en contacto una mezcla de gases de alimentación que comprende sulfuro de hidrógeno y amoniaco con una corriente absorbente acuosa compuesta por bisulfito de amonio y sulfato de amonio en una primera zona de reacción para producir una solución que contiene tiosulfato de amonio y un primer gas liberado que contiene sulfuro de hidrógeno y amoniaco en el que la conversión de sulfito en tiosulfato se limita variando la relación de la corriente absorbente acuosa en contacto a la mezcla de gases de alimentación (L/G) en respuesta a un potencial de oxidación reducción de la corriente absorbente acuosa;
- 10 (b) poner en contacto la corriente absorbente acuosa con un gas que contiene dióxido de azufre en una segunda zona de reacción para producir un producto de segunda zona de reacción que comprende sulfato de amonio y bisulfito de amonio;
- (c) combinar al menos una parte de dicho producto de segunda zona de reacción con la solución que contiene tiosulfato de amonio para producir una solución combinada; y
- 15 (d) recircular una primera parte de la corriente combinada hasta al menos la primera zona de reacción y recuperar tiosulfato de amonio de una segunda parte de la solución combinada.
2. El procedimiento de la Reivindicación 1, que comprende mantener el potencial redox de dicha corriente de absorción en dicha primera zona de reacción en un intervalo de -250 a -450 mV y variar la relación de la corriente absorbente respecto a la mezcla de gases de alimentación (L/G) en respuesta a dicho potencial redox, siendo dicha relación L/G de P/3,785 litros/: 100 CF/28,317 litros/ a /378,5 litros/:/28,317 litros/
- 20 3. El procedimiento de la Reivindicación 1, en el que dicha mezcla de gases de alimentación comprende un gas de unidad de tratamiento de aguas residuales ácidas.
4. El procedimiento de la Reivindicación 1, en el que dicha corriente de gas que contiene dióxido de azufre se produce por combustión de azufre.
- 25 5. El procedimiento de la Reivindicación 1, en el que dicha corriente de gas que contiene dióxido de azufre se produce por combustión de sulfuro de hidrógeno de dicha corriente de sulfuro de hidrógeno expulsada.
6. El procedimiento de la Reivindicación 1, en el que la corriente de gas que contiene dióxido de azufre comprende un gas de escape de la combustión de un combustible que contiene azufre.
7. El procedimiento de la Reivindicación 1, en el que al menos una parte de dicha corriente de gas que contiene dióxido de azufre comprende la corriente de producto de una unidad de recuperación de azufre.
- 30 8. El procedimiento de la Reivindicación 1, en el que un gas efluente producido en la segunda zona de reacción comprende nitrógeno y oxígeno.
9. El procedimiento de la Reivindicación 1, en el que dicha mezcla de gases se hace pasar a través de un predepurador que contiene una solución de tiosulfato de amonio antes de entrar en la primera zona de reacción.
- 35 10. El procedimiento de la Reivindicación 1, en el que dicho primer gas liberado se hace pasar a través de un depurador de agua.
11. El procedimiento de la Reivindicación 1, en el que dicha primera zona de reacción comprende un depurador de venturi.
12. El procedimiento de la Reivindicación 1, en el que dicha segunda zona de reacción comprende un depurador de venturi.
- 40 13. El procedimiento de la Reivindicación 1, en el que dicha segunda parte de la solución combinada contiene al menos un 60 por ciento en peso de tiosulfato de amonio.

