

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 223**

51 Int. Cl.:

C01B 17/64 (2006.01)

B01D 53/48 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

C02F 101/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.03.2012 PCT/US2012/028936**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.09.2012 WO12125643**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2012 E 12757938 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2017 EP 2686276**

54 Título: **Eliminación de sulfuro de hidrógeno en amoníaco acuoso**

30 Prioridad:

14.03.2011 US 201161465041 P

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

26.02.2018

73 Titular/es:

**THIOSOLV, L.L.C. (100.0%)
410 Grand Oaks Drive
Spring Branch, TX 78070, US**

72 Inventor/es:

**ANDERSON, MARK y
RAY, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

ILLESCAS TABOADA, Manuel

ES 2 656 223 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

Eliminación de sulfuro de hidrógeno en amoníaco acuoso

5 Antecedentes

El sulfuro de hidrógeno (H₂S) y el amoníaco se encuentran comúnmente juntos en corrientes de proceso producidas en procesos comerciales tales como refinado de petróleo y gasificación de materiales que contienen carbono tales como carbón, coque de petróleo y aceites pesados. Convencionalmente, el amoníaco se elimina de las corrientes gaseosas o líquidas inmiscibles con agua mediante el lavado con agua y la posterior separación de las fases. La disolución de amoníaco en el agua de lavado también hace soluble una cantidad aproximadamente equimolar de sulfuro de hidrógeno. Debido a la toxicidad del sulfuro de hidrógeno, las aguas residuales que contienen sulfuro de hidrógeno ("agua ácida") han de ser tratadas antes de la descarga o reutilización. Si la corriente de líquido se va a descargar en aguas públicas, el amoníaco también ha de ser eliminado.

Normalmente, el agua ácida se trata mediante destilación para eliminar tanto el sulfuro de hidrógeno como el amoníaco como una mezcla gaseosa. La mezcla gaseosa se puede tratar adicionalmente en un proceso de Claus, una norma industrial para la recuperación de azufre elemental. El amoníaco en la mezcla gaseosa se incinera en el proceso de Claus para formar agua y gas nitrógeno. Alternativamente, el agua ácida se puede tratar aprovechando el hecho de que la relación de la presión parcial de sulfuro de hidrógeno a la presión parcial de amoníaco sobre una solución de agua se aumenta con temperaturas crecientes. El agua ácida se trata bajo presión elevada en un proceso de destilación de dos partes. La primera destilación separa la mayor parte del sulfuro de hidrógeno y pequeñas cantidades de amoníaco como un producto de gas suspendido, que puede ser tratado adicionalmente con un proceso de Claus. La segunda destilación produce una corriente de gas suspendida que comprende amoníaco con cantidades menores de sulfuro de hidrógeno y fondos de corriente de agua adecuados para la descarga o la reutilización. El documento US 20030072707 desvela un método de producción de tiosulfato de aluminio proporcionando una primera corriente de suministro que contiene agua, sulfuro de hidrógeno y amoníaco y condensándolo. El condensado se pasa a un absorbedor de dióxido de azufre.

30 Sumario

La invención proporciona un proceso para eliminar de manera eficiente el sulfuro de hidrógeno en un líquido que comprende amoníaco mediante la conversión del sulfuro de hidrógeno a tiosulfato de amonio, que tiene un valor comercial. Los procesos de la invención reducen el coste de la eliminación de sulfuro de hidrógeno en comparación con la separación física o los disolventes reactivos. Los productos de tiosulfato de amonio y de amoníaco son comercializables, que pueden compensar los costos del proceso.

El proceso comprende la puesta en contacto, en una primera zona de contacto, de una primera corriente de líquido, anhidro o acuoso, que comprende amoníaco y sulfuro de hidrógeno ("amoníaco ácido") con una segunda corriente, líquida o gaseosa, que comprende dióxido de azufre. La primera zona de contacto produce un efluente líquido que comprende amoníaco y tiosulfato de amonio. La primera zona de contacto también produce un gas suspendido que comprende amoníaco y dióxido de azufre y compuestos gaseosos insolubles e inertes que pueden haber estado presentes en la segunda corriente. Se puede añadir agua a la primera zona de contacto en caso necesario para satisfacer la demanda estequiométrica para un mol de agua por cada dos moles de sulfuro de hidrógeno convertidos a tiosulfato o para evitar la precipitación de sal de tiosulfato de amonio.

El gas suspendido de la primera zona de contacto se envía a una segunda zona de contacto en la que se lava por una solución de lavado que comprende al menos un elemento entre agua y una solución diluida de sulfito de amonio. Al menos una porción del efluente líquido de la segunda zona de contacto, que comprende sulfito de amonio y bisulfito de amonio, se puede reciclar en la primera zona de contacto.

En otra realización, el proceso comprende desviar al menos una porción del efluente líquido de la primera zona de contacto a un evaporador que separa el efluente en un producto de gas de evaporador suspendido constituido por amoníaco comercialmente exento de sulfuro de hidrógeno y un producto de efluente líquido de evaporador constituido por tiosulfato de amonio.

Para aumentar la relación de tiosulfato a amoníaco que sale de la primera zona de contacto en el efluente líquido, se puede aumentar la concentración de sulfuro de hidrógeno en la fuente de alimentación. Un método de aumento de la concentración de sulfuro de hidrógeno es la adición de sulfuro de hidrógeno al suministro o directamente a la zona de contacto. Otro medio de aumento de la relación de azufre a amoníaco en el producto es reducir la separación de sulfuro de hidrógeno a partir del azufre de amoníaco en una etapa de destilación precedente. Otro medio de aumento hasta el nivel deseado de la relación de azufre a nitrógeno en el efluente líquido del primer contacto es la adición de tiosulfato de amonio.

En otra realización, los sulfitos y bisulfitos suministrados a la primera zona de contacto se suministran como sulfitos de uno o más de los cationes metálicos. Los cationes pueden ser de la familia de amoníaco, metales alcalinos,

metales alcalinotérreos y otros metales, cuya presencia no es objetable para el uso previsto del amoníaco.

Breve descripción de los dibujos

- 5 La FIG. 1 es un diagrama esquemático de una realización del proceso.
La FIG. 2 es un diagrama esquemático de otra realización del proceso.

Descripción detallada

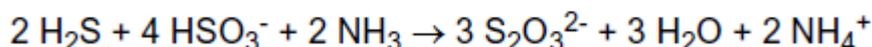
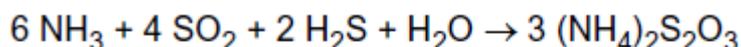
- 10 El agua residual que contiene amoníaco y sulfuro de hidrógeno ("agua ácida") se produce incidentalmente en procesos comerciales, tales como refinado de petróleo, gasificación de varios materiales que contienen carbono tales como carbón, coque de petróleo y aceites pesados, y por la digestión anaerobia de residuos orgánicos, tales como estiércol. Debido a la toxicidad del sulfuro de hidrógeno, el agua ácida ha de tratarse para eliminar el sulfuro de hidrógeno antes de la descarga o la reutilización. El sulfuro de hidrógeno se elimina normalmente a partir del
15 agua ácida por destilación. Este proceso también elimina la mayor parte de amoníaco también presente en el agua ácida en una mezcla de vapor con el sulfuro de hidrógeno ("gas de desorción de agua ácida").

- El gas de desorción de agua ácida se puede tratar adicionalmente suministrándolo a un proceso de Claus, en el que el sulfuro de hidrógeno se convierte y se recupera como azufre elemental, o preferentemente, suministrándolo al
20 proceso ThioSolv™ SWAATS™ en el que tanto el amoníaco como el sulfuro de hidrógeno se convierten en una solución de tiosulfato de amonio, un artículo comercial utilizado principalmente como fertilizante.

- Un proceso alternativo de tratamiento del agua ácida explota el principio bien conocido de que la constante de Henry del sulfuro de hidrógeno sobre el agua se eleva más rápidamente con la temperatura que la constante de Henry de amoníaco. El proceso consiste en destilar el agua ácida en dos etapas bajo presión elevada, de modo que la volatilidad del sulfuro de hidrógeno sea mucho más alta que la del amoníaco. La primera destilación produce una
25 primera corriente de producto suspendido que comprende la mayor parte del sulfuro de hidrógeno a partir del agua ácida y una concentración menor de amoníaco y una corriente acuosa de fondo que contiene la mayor parte del amoníaco presente en el agua ácida y una cantidad relativamente pequeña de sulfuro de hidrógeno. La primera corriente de producto suspendido se suministra entonces a un proceso de recuperación de azufre, tal como una unidad Claus. La corriente acuosa del fondo se suministra a una segunda etapa de destilación que produce una segunda corriente de agua de producto de fondo con la concentración de amoníaco reducida para hacerla adecuada para su descarga o reutilización y una segunda corriente de vapor suspendido que comprende amoníaco y una pequeña concentración de sulfuro de hidrógeno. La corriente de producto suspendido de la segunda etapa de
30 fraccionamiento se procesa normalmente de manera adicional por compresión y destilación extractiva para producir un producto de amoníaco acuoso o amoníaco anhidro líquido que contiene una determinada cantidad de sulfuro de hidrógeno. El procesamiento adicional puede utilizarse para reducir la concentración de sulfuro de hidrógeno en el amoníaco producido.

- 40 Sin embargo, no es económicamente factible eliminar el sulfuro de hidrógeno del producto de amoníaco por reciclado y destilación. Por ende, el producto de amoníaco contiene una pequeña concentración de sulfuro de hidrógeno (de unas pocas partes por millón a un pequeño tanto por ciento en peso), y, por lo tanto, no es aceptable para muchos de los usos del amoníaco que no contiene sulfuro de hidrógeno. El producto de amoníaco contaminado con sulfuro de hidrógeno se vende con un descuento importante comparado con el precio de mercado actual del amoníaco puro, el descuento normalmente aumenta con la concentración de sulfuro de hidrógeno. El amoníaco contaminado puede ser quemado para recuperar su valor de calentamiento, aunque el dióxido de azufre ha de ser capturado para cumplir con las normas de emisión. Alternativamente, el amoníaco contaminado, ya sea en fase anhidra o acuosa, como se ha mencionado anteriormente, puede ser vendido con un descuento sustancial a precio de mercado. Asimismo, si no fuera por el sulfuro de hidrógeno residual, el producto de amoníaco sería adecuado para su uso como fertilizante. Los procesos actuales para la eliminación de sulfuro de hidrógeno no son por lo
45 50 general económicamente viables cuando se comparan con el amoníaco sintético exento de sulfuro de hidrógeno.

- Una o más realizaciones de la invención proporcionan un proceso económicamente eficaz para tratar un líquido, ya sea anhidro o acuoso, que comprende amoníaco (NH₃) y sulfuro de hidrógeno (H₂S) - "amoníaco ácido". En una o
55 más realizaciones de la invención, una solución que comprende dióxido de azufre (SO₂) reacciona con el amoníaco ácido para convertir sulfuro de hidrógeno a tiosulfato de amonio ((NH₄)₂S₂O₃) (como iones tiosulfato y amonio en solución) de acuerdo con las siguientes reacciones:



- 60 El sulfuro de hidrógeno se convierte así en un material no peligroso. Adicionalmente, tiosulfato de amonio, amoníaco y las combinaciones de los mismos son productos comercializables.

La Figura 1 representa un proceso de eliminación de sulfuro de hidrógeno de un líquido que comprende sulfuro de hidrógeno y amoníaco de acuerdo con una o más realizaciones de la invención. El proceso comprende la puesta en contacto de una primera corriente de líquido 1 con una segunda corriente 4 en una primera zona de contacto 3. En una o más realizaciones, una nueva corriente de amoníaco 2, ya sea acuosa o gaseosa, se puede añadir a al menos un elemento entre la primera corriente de líquido 1 y la primera zona de contacto 3. Como se describe en la presente memoria, la expresión zona de contacto puede incluir cualquier combinación de torres, columnas, bandejas, recipientes, bombas, válvulas, sistemas de control, y cualquier otro equipo conocido en la técnica útil en el contacto de líquidos y gases. La primera corriente líquida 1 puede comprender sulfuro de hidrógeno y amoníaco, ya sea en forma anhídrica o acuosa. La segunda corriente 4 puede comprender dióxido de azufre en forma líquida o gaseosa e iones sulfito y bisulfito en solución. El amoníaco y el sulfuro de hidrógeno reaccionan con el dióxido de azufre e iones bisulfito en la primera zona de contacto 3 para formar tiosulfato de amonio. El efluente líquido de la primera zona de contacto 6 puede comprender tiosulfato de amonio y amoníaco. El gas suspendido de la primera zona de contacto 7 puede comprender amoníaco, dióxido de azufre y gases insolubles que pueden haber estado presentes en la segunda corriente 4.

El dióxido de azufre puede ser añadido a amoníaco por uno de muchos medios, incluyendo, un equipo de contacto en paralelo y en contracorriente, lavadores Venturi, o cualquier medio conocido en la técnica de puesta de dióxido de azufre en contacto con la solución.

La reacción mediante la cual el sulfuro de hidrógeno se convierte en tiosulfato consume medio mol de agua por mol de sulfuro reaccionado. De este modo, si la primera corriente de líquido 1 y la segunda corriente 4 son anhídricas, el agua 5 también se añade a la primera zona de contacto 3. El agua también se puede añadir a la primera zona de contacto 3 para evitar la precipitación de la sal de tiosulfato de amonio o para proporcionar una dilución deseada del producto. La solución de producto que comprende amoníaco y tiosulfato de amonio se produce como un efluente líquido de la primera zona de contacto 6. La relación de azufre a nitrógeno en el efluente líquido de la primera zona de contacto 6 puede aumentarse adicionalmente mediante la adición de tiosulfato de amonio 16.

El gas suspendido de la primera zona de contacto 7 puede ser enviado a una segunda zona de contacto 8 en la que se lava con una solución de lavado 14. La solución de lavado 14 puede comprender al menos un elemento entre agua y una solución diluida de sulfito de amonio. La segunda zona de contacto 8 produce un gas suspendido de la segunda zona de contacto 9 y un líquido de efluente de la segunda zona de contacto 10 que comprende sulfito de amonio y bisulfito de amonio. Este efluente líquido de la segunda zona de contacto 10 se puede reciclar en la primera zona de contacto 3. Por ejemplo, en una o más realizaciones, el efluente líquido de la segunda zona de contacto 10 se puede reciclar en la primera zona de contacto 3, ya sea directamente o a través de la segunda corriente 4.

En una realización preferente, en referencia a la Figura 2, el efluente líquido de la primera zona de contacto 6, que comprende amoníaco y tiosulfato de amonio, puede ser enviado a un evaporador 11 para separar el amoníaco que está ahora sustancialmente exento de sulfuro de hidrógeno, como un gas 12 de tiosulfato de amonio en forma de líquido 13.

En una o más realizaciones de la invención, la relación de tiosulfato de amonio a amoníaco en el efluente líquido de la primera zona de contacto 6 que sale de la primera zona de contacto 3 se puede aumentar mediante el aumento de la concentración de sulfuro de hidrógeno en la primera corriente de líquido 1. Por ejemplo, la concentración se puede aumentar, ya sea mediante la adición de sulfuro de hidrógeno a la primera corriente de líquido 1 o mediante la reducción de la separación de sulfuro de hidrógeno de la primera corriente de líquido 1 en una etapa de destilación precedente. Así, puede ser producida una solución acuosa de amoníaco y tiosulfato de amonio que comprende aproximadamente 20 % de nitrógeno y 5 % de azufre en peso. Tal composición tiene un valor comercial como fertilizante. Antes de que el efluente líquido de la primera zona de contacto 6 entre en un evaporador 11, o un separador equivalente, puede haber una derivación del producto 15, para su uso en productos fertilizantes. La relación de azufre a nitrógeno en la derivación del producto 15 puede aumentarse adicionalmente mediante la adición de tiosulfato de amonio 16'.

En una o más realizaciones, se administran iones sulfito y bisulfito a la primera zona de contacto 3 como una solución acuosa de sulfitos y bisulfitos metálicos. Estos metales pueden ser del grupo de amoníaco, metales alcalinos, metales alcalinotérreos y otros metales cuya presencia en el amoníaco no es objetable para el uso previsto del producto.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para eliminar selectivamente sulfuro de hidrógeno de un líquido, que comprende:

5 la puesta en contacto, en una primera zona de contacto (3), de agua, de una primera corriente de líquido (1) que comprende amoníaco y sulfuro de hidrógeno con una segunda corriente (4) que comprende dióxido de azufre, y la puesta en contacto de un gas suspendido de la primera zona de contacto (7), que comprende dióxido de azufre y amoníaco, con una solución de lavado, que comprende agua y una solución diluida de sulfito de amonio, en una segunda zona de contacto (8) para producir un efluente líquido de la segunda zona de contacto (10) que
10 comprende sulfito de amonio y bisulfito de amonio y un gas suspendido de la segunda zona de contacto (9) que tiene una concentración reducida de amoníaco y de dióxido de azufre, en el que la primera zona de contacto produce un efluente líquido de la primera zona de contacto (6) que comprende amoníaco y tiosulfato de amonio.

15 2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además el suministro de agua a la primera zona de contacto (3).

3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además el suministro del efluente líquido de la segunda zona de contacto (10) a la primera zona de contacto (3).

20 4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además dirigir el efluente líquido de la primera zona de contacto (6) a un evaporador (11), separando el evaporador el efluente líquido de la primera zona de contacto en un gas suspendido de evaporador que comprende amoníaco sustancialmente exento de sulfuro de hidrógeno y un efluente líquido de evaporador que comprende tiosulfato de amonio.

25 5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la primera corriente de líquido (1) que comprende amoníaco y sulfuro de hidrógeno es una solución acuosa.

30 6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además controlar una relación de tiosulfato de amonio a amoníaco en el efluente líquido de la primera zona de contacto (6) mediante el aumento de la concentración de sulfuro de hidrógeno en la primera corriente de líquido (1).

35 7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el aumento de la concentración de sulfuro de hidrógeno en la primera corriente de líquido (1) comprende además reducir una separación de sulfuro de hidrógeno de la primera corriente de líquido en una etapa anterior de destilación.

8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende aumentar la relación de azufre a nitrógeno en el efluente líquido de la primera zona de contacto (6) mediante la adición de tiosulfato de amonio.

40 9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el dióxido de azufre de la segunda corriente se suministra en la forma de al menos un elemento entre sulfitos y bisulfitos.

45 10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que al menos un elemento entre sulfitos y bisulfitos se suministra en la forma de al menos un elemento entre sulfitos y bisulfitos de uno o más cationes del grupo que consiste en amoníaco, metales alcalinos y metales alcalinotérreos.

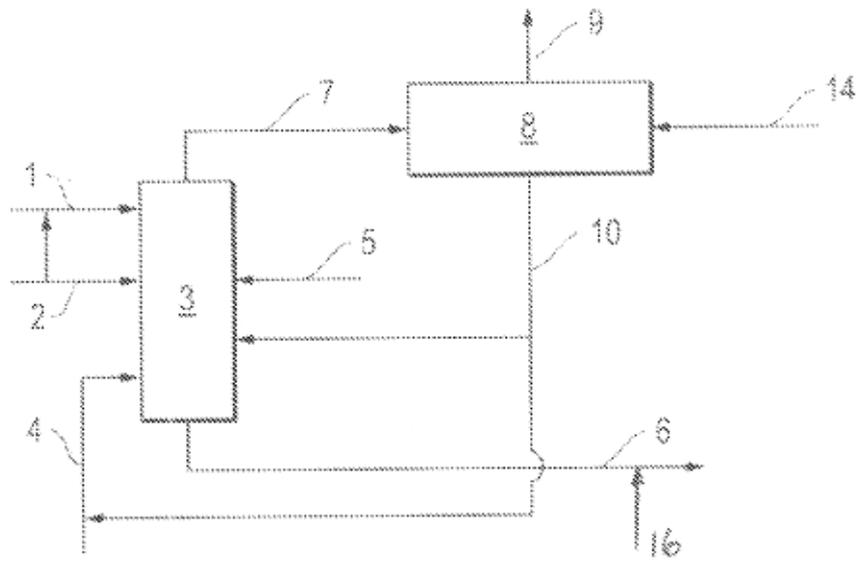


FIG. 1

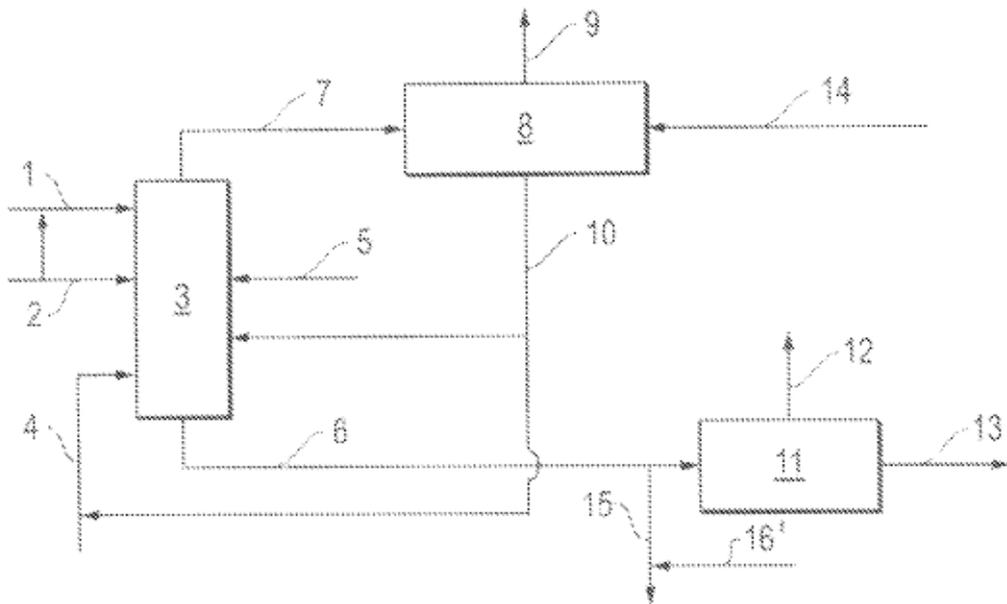


FIG. 2

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

La lista de referencias citadas por el solicitante es, únicamente, para conveniencia del lector. No forma parte del documento de patente europea. Si bien se ha tenido gran cuidado al compilar las referencias, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP declina toda responsabilidad a este respecto.

Documentos de patente citados en la descripción

- **US 20030072707 A [0002]**