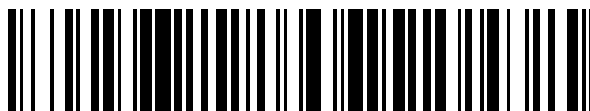


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 740 960**

51 Int. Cl.:

C01B 17/90 (2006.01)

C01B 17/94 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.08.2013 PCT/US2013/056706**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.03.2014 WO14035915**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.08.2013 E 13759386 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019 EP 2888199**

54 Título: **Proceso de producción de ácido sulfúrico con bajos niveles de óxidos de nitrógeno**

30 Prioridad:

27.08.2012 US 201261693368 P
19.08.2013 US 201313969836

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.02.2020

73 Titular/es:

VEOLIA NORTH AMERICA REGENERATION SERVICES, LLC (100.0%)
4760 World Houston Parkway, Suite 100
Houston, TX 77032, US

72 Inventor/es:

DINDI, HASAN y
LOFTUS, DONALD JAMES

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 740 960 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

Proceso de producción de ácido sulfúrico con bajos niveles de óxidos de nitrógeno

CAMPO DE LA INVENCION

5 Producción de ácido sulfúrico con tratamiento integrado de impurezas de óxido de nitrógeno (NO_x), dando como resultado ácido sulfúrico que tiene bajos niveles de impurezas de NO_x.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 El ácido sulfúrico, en particular el ácido sulfúrico concentrado, contiene normalmente pequeñas cantidades de diversos óxidos de nitrógeno, conjuntamente denominados NO_x. Se cree que el ácido nitrosilsulfúrico es la especie de NO_x predominante, pero también pueden estar presentes otros óxidos de nitrógeno. En algunas aplicaciones, puede ser problemática la presencia de cantidades incluso pequeñas de ácido nitrosilsulfúrico u otro NO_x. Por ejemplo, la Administración de Servicios Generales de Estados Unidos (Especificación Federal O-S-801F, Notificación 2, 27 de julio de 2011) ha establecido una especificación de menos de 5 partes por millón (ppm) de NO_x para ácido sulfúrico de calidad para electrolitos. El ácido sulfúrico de una línea de producción típica que incluye aquella que usa ácido sulfúrico gastado como material de alimentación debe ser posteriormente tratado para reducir los NO_x por debajo del nivel de 5 ppm.

15 La patente de EE.UU. N° 3.012.854 desvela el tratamiento de ácido sulfúrico con sulfato de hidracina o sulfato de dihidracina para eliminar compuestos oxidantes y provocar que el ácido pase el ensayo de Murray. Un proceso similar se desvela en la patente rusa N° 2 349 544.

20 La patente de EE.UU. N° 5.955.050 desvela un proceso de retirada de NO_x de ácido sulfúrico que comprende tratar el ácido sulfúrico con hidracina, ácido sulfámico o urea.

La solicitud de patente japonesa N° JP S 53-144899 desvela un proceso de retirada de contaminantes de NO_x de ácido sulfúrico añadiendo hidracina o una sal de la misma a ácido sulfúrico a una temperatura en el intervalo de 10 a 100 °C.

25 Los tratamientos de retirada de NO_x, tales como los mencionados anteriormente, se hacen como un tratamiento posterior separado del ácido sulfúrico. Sería ventajoso tener un proceso para la retirada de NO_x que estuviera integrado con la producción de ácido sulfúrico.

SUMARIO DE LA INVENCION

30 Se ha encontrado que la velocidad de reacción de una fuente de hidracina seleccionada del grupo que consiste en sulfato de hidracina, sulfato de (di)hidracina e hidrato de hidracina con impurezas de NO_x en ácido sulfúrico se vuelve lo suficientemente rápida a temperaturas de al menos aproximadamente 90 °C tal que el ácido sulfúrico se puede tratar durante la producción normal con solo cambios menores en su producción.

35 Por consiguiente, la presente invención se refiere a un proceso de producción de ácido sulfúrico con niveles reducidos de óxidos de nitrógeno (NO_x) que comprende: a) proporcionar una torre de absorción en donde se absorbe trióxido de azufre en una alimentación de ácido sulfúrico que tiene una primera disolución de ácido sulfúrico para producir un efluente de ácido sulfúrico que tiene i) una segunda disolución de ácido sulfúrico que tiene una concentración mayor que la primera disolución de ácido sulfúrico, ii) una concentración de NO_x superior a aproximadamente 5 ppm en peso (como NO₃) y iii) una temperatura del efluente de al menos aproximadamente 90 °C; b) mezclar una fuente de hidracina seleccionada del grupo que consiste en sulfato de hidracina, sulfato de dihidracina e hidrato de hidracina con el efluente de ácido sulfúrico para formar un efluente de ácido sulfúrico tratado con hidracina, siendo el efluente de ácido sulfúrico tratado mantenido a una temperatura (temperatura de mantenimiento) de al menos aproximadamente 90 °C durante un periodo de mantenimiento de al menos aproximadamente 1 minuto; c) diluir el efluente de ácido sulfúrico con agua en donde se realiza la dilución antes, después o al mismo tiempo que la mezcla de fuente de hidracina; d) enfriar el efluente diluido tratado hasta una temperatura inferior a aproximadamente 95 °C; e) dividir el efluente diluido tratado en una primera corriente de efluente diluido tratado y una segunda corriente de efluente diluido tratado; f) recircular la primera corriente de efluente diluido tratado como totalidad o parte de la alimentación de ácido sulfúrico a la torre de absorción; y g) recoger la segunda corriente de efluente diluido tratado como producto de ácido sulfúrico.

50 La hidracina reacciona y consume NO_x produciendo así el producto de ácido sulfúrico con menor contenido de NO_x que el que se habría producido por el mismo proceso sin la adición de la hidracina. La velocidad de reacción a la temperatura del efluente de al menos aproximadamente 90 °C puede proporcionar una reducción sustancial de NO_x para cuando se recupera el producto de ácido sulfúrico. La temperatura del efluente de al menos aproximadamente 90 °C se alcanza rutinariamente en el transcurso normal de la producción de ácido sulfúrico. Así, es innecesario calentamiento adicional. Sin embargo, se puede proporcionar calor adicional si se desea.

La presente invención puede producir ácido sulfúrico que tiene una concentración de ácido sulfúrico de 93 % a 99 % y menos de 5 ppm de NO_x (como NO₃), basadas en una base en peso de ácido sulfúrico.

BREVE SUMARIO DE LAS FIGURAS

La Fig. 1 ilustra un ejemplo de producción de ácido sulfúrico con tratamiento de hidracina integrado.

5 La Fig. 2 es un gráfico que muestra la velocidad de reducción de nitro (ppm de nitro/minuto) en ciertas muestras experimentales en función de la temperatura.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

10 Los niveles de NO_x en ácido sulfúrico normalmente se miden por un ensayo colorimétrico usando disolución de sulfato ferroso. Se compara la absorbancia de la disolución que contiene NO_x con la absorbancia de la disolución patrón de nitrato, y se informa la concentración de NO_x como las ppm de NO₃ que proporcionan absorbancia equivalente. Debido a esto, en la industria, el NO_x se denomina algunas veces 'nitrato'. Sin embargo, se usará en el presente documento la terminología de NO_x y se entenderá que partes por millón (ppm) de NO₃ significa ppm de equivalentes de nitrato en peso.

15 Según el proceso de la presente invención, se proporciona una torre de absorción en donde se absorbe trióxido de azufre en una alimentación de ácido sulfúrico que tiene una primera disolución de ácido sulfúrico y el efluente de ácido sulfúrico sale de la torre de absorción que tiene una segunda disolución de ácido sulfúrico que tiene una concentración mayor que la primera disolución de ácido sulfúrico. La torre de absorción puede ser cualquier torre adecuada, tales como las conocidas en la técnica para la producción de ácido sulfúrico. La absorción de SO₃ en la alimentación de ácido sulfúrico es exotérmica y la temperatura del efluente que sale de la torre es normalmente
20 mayor que 90 °C, por ejemplo, superior a 95 °C, superior a 98 °C, e incluso superior a 100 °C. La concentración de la primera disolución de ácido sulfúrico (primera concentración de ácido sulfúrico) puede ser cualquier concentración conveniente, pero normalmente está en un intervalo de concentración de aproximadamente 93 % a 99 % y lo más normalmente es aproximadamente 98 % en peso. La concentración del efluente de ácido sulfúrico (segunda disolución de ácido sulfúrico) puede ser cualquier concentración conveniente superior a la primera concentración de
25 ácido sulfúrico, pero normalmente es al menos aproximadamente 99 % en peso.

En un proceso típico del estado de la técnica, el efluente de ácido sulfúrico comprendería normalmente niveles de NO_x superiores a 5 ppm. Normalmente, los niveles de NO_x son al menos 6 ppm, al menos 10 ppm, al menos 20 ppm, al menos 30 ppm, y pueden ser hasta 50 ppm o más.

30 En un aspecto de la invención, el nivel de NO_x se reduce mezclando una fuente de hidracina seleccionada del grupo que consiste en sulfato de hidracina, sulfato de dihidracina e hidrato de hidracina con el efluente de ácido sulfúrico para formar un efluente de ácido sulfúrico tratado con hidracina y el efluente tratado se mantiene a una temperatura (temperatura de mantenimiento) de al menos aproximadamente 90 °C durante un periodo de mantenimiento de al menos 1 minuto. En un aspecto adicional de la invención, la temperatura mínima del efluente pueden ser, por ejemplo, al menos aproximadamente 95 °C, al menos aproximadamente 98 °C, o al menos aproximadamente
35 100 °C.

El efluente se recoge normalmente, pero no necesariamente, en un recipiente tal como, por ejemplo, un tanque de bombeo antes ser procesado adicionalmente. El recipiente de recogida puede estar integrado con la torre de absorción, o puede estar separado. Se toma una porción del efluente de ácido sulfúrico como producto y el resto se recircula como alimentación a la torre de absorción. La relación ponderal entre producto y recirculación puede ser cualquier relación adecuada, por ejemplo una relación en el intervalo de 1 % a 99 %, y puede ser, si se desea, cero o 100 %.

40 El efluente tomado como recirculación (corriente de recirculación) se diluye con agua hasta una concentración igual a la primera concentración de la alimentación de ácido sulfúrico a la torre de absorción. El efluente de ácido sulfúrico tomado como producto (corriente de producto) se puede diluir con agua, si se desea, o permanecer sin diluir. La dilución con agua puede tener lugar en cualquier punto adecuado en el proceso. El nivel de dilución de cada corriente puede ser igual o diferente.

45 La dilución con agua puede ocurrir convenientemente en el recipiente de recogida de efluente que puede ser un tanque de bombeo. Asimismo, la mezcla de la hidracina puede ocurrir convenientemente en este mismo recipiente. La dilución exotérmica de ácido sulfúrico con agua también mantiene o aumenta la temperatura del efluente y generalmente no se necesita fuente de calor externa para mantener la temperatura de al menos aproximadamente
50 90 °C.

En un punto aguas abajo del recipiente de recogida que puede ser un tanque de bombeo, la temperatura del efluente disminuye menos de aproximadamente 90 °C. Esto se puede provocar por pérdida de calor a los alrededores, pero es normalmente una etapa de enfriamiento intencionada tal como un intercambiador de calor.

El tiempo que el efluente está por encima de aproximadamente 90 °C (el periodo de mantenimiento) se determina por la velocidad (volumen/minuto) de producción de ácido sulfúrico y el volumen de retención del sistema de producción entre el punto donde se trata el efluente y el punto donde la temperatura del efluente disminuye menos de aproximadamente 90 °C. Para plantas de ácido sulfúrico típicas, el tiempo promedio entre la salida de la torre de absorción y el enfriamiento del efluente por debajo de la temperatura mínima del efluente está en el intervalo de entre aproximadamente 1 minuto y 10 minutos. Si el efluente se trata poco después de salir de la torre, por ejemplo en el recipiente de recogida que puede ser un tanque de bombeo, el periodo de mantenimiento del efluente tratado es eficazmente el mismo intervalo, es decir, entre aproximadamente 1 minuto y 10 minutos. El periodo de mantenimiento puede estar en cualquier parte dentro de este intervalo por encima de 1 minuto y hasta, por ejemplo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 o 9 minutos.

Se apreciará que el proceso de la presente invención se realice ventajosamente como un proceso continuo y pueda ser fácilmente adaptado a un proceso de producción de ácido sulfúrico típico.

Con respecto a la tasa de adición de hidracina, se puede añadir hidracina preferentemente en una cantidad estequiométrica de 1x a 2x con respecto a la cantidad de NO_x para la neutralización. Un experto en la técnica será inmediatamente capaz de ajustar la velocidad de adición de hidracina para lograr la cantidad de reducción de NO_x deseada. Como ejemplo, para reducir el efluente de ácido sulfúrico con 30 ppm en peso de NO_x hasta un nivel de 5 ppm de NO_x, se pueden añadir aproximadamente 5,2 kg de sulfato de hidracina o aproximadamente 3,3 kg de sulfato de dihidracina por 100 toneladas métricas de efluente de ácido sulfúrico. Por supuesto, se apreciará que las cantidades precisas dependen de diversos factores tales como la temperatura de mantenimiento real, tiempo de mantenimiento, y otras condiciones que pueden determinar fácilmente por un experto habitual en la técnica. El sulfato de hidracina y el sulfato de dihidracina, que son sólidos a temperatura ambiente, pueden ser convenientemente añadidos como una disolución acuosa.

En una realización, se mezcla sulfato de hidracina con el efluente de ácido sulfúrico a una tasa de entre 0,001 y 0,1 g de sulfato de hidracina por litro de efluente de ácido sulfúrico. En otra realización, se mezcla sulfato de hidracina con el efluente de ácido sulfúrico a una tasa de entre 1 y 1,5 moles de sulfato de hidracina por mol de NO_x (como NO₃) en el efluente de ácido sulfúrico.

Si se desea, se puede añadir peróxido de hidrógeno al efluente tratado para consumir cualquier exceso de sulfato de (di)hidracina aguas abajo como se ha determinado por un experto habitual en la técnica.

El producto de ácido sulfúrico producido por el proceso de la presente invención puede alcanzar un contenido de NO_x que es sustancialmente inferior al contenido de NO_x del mismo proceso sin la adición de la hidracina. Por ejemplo, el ácido sulfúrico tratado según la presente invención puede tener un contenido de NO_x de 5 ppm inferior al del ácido sulfúrico del mismo proceso sin tratamiento. En una realización del presente proceso, el ácido sulfúrico producido tiene un contenido de NO_x (como NO₃) inferior a 5 ppm en una base en peso de ácido sulfúrico mientras que sin la adición de hidracina el NO_x habría sido superior a 5 ppm en una base similar. En una realización adicional, el ácido sulfúrico producido tiene un contenido de NO_x (como NO₃) inferior a 1 ppm en una base en peso de ácido sulfúrico.

Volviendo a la Fig. 1, la Fig. 1 ilustra una unidad de producción de ácido sulfúrico **100** para una realización del proceso de la presente invención. Ciertas características detalladas del presente proceso, tales como bombas, equipo de separación, tanques de alimentación, intercambiadores de calor, recipientes de recuperación de productos y otro equipo de proceso auxiliar, no se muestran por motivos de simplicidad y para demostrar las principales características del proceso. Dichas características auxiliares pueden ser fácilmente diseñadas y usadas por un experto en la técnica sin ninguna dificultad o experimentación excesiva.

Como se muestra, se alimenta una torre de absorción **112** con una alimentación de disolución de ácido sulfúrico **114** que tiene una primera concentración de ácido sulfúrico de aproximadamente 98 % y un flujo en contracorriente de alimentación de trióxido de azufre **117**. El dióxido de azufre, que puede entrar con el trióxido de azufre, se ventila **119** desde la parte superior de la torre. El efluente de ácido sulfúrico de la torre **121** que tiene una segunda concentración de disolución de ácido sulfúrico de aproximadamente 99 % circula a un tanque de bombeo **125** en donde se trata **138** con una cantidad dosificada **135** de una disolución acuosa de hidracina del tanque de almacenamiento **133** y se diluye con agua de relleno **136**. El efluente diluido tratado en el tanque de bombeo tiene una temperatura de al menos aproximadamente 95 °C y un tiempo de residencia promedio de aproximadamente 3,5 minutos. El flujo de proceso provoca que se mezcle el contenido del tanque de bombeo. Se bombea **141** el efluente diluido tratado que tiene una concentración de ácido sulfúrico de aproximadamente 98 % a un intercambiador de calor **144** donde se enfría por debajo de aproximadamente 90 °C después de que la corriente de proceso se divida en una corriente de producto **154** y una corriente de recirculación **114**, corriente de recirculación que es la alimentación de ácido sulfúrico a la torre de absorción.

EJEMPLOS

El análisis de NO_x se basa en la reacción de sulfato ferroso con nitratos y nitritos (incluyendo ácido nitrosilsulfúrico) en ácido sulfúrico fuerte para producir un color rojo. La intensidad del color es proporcional a la cantidad de NO₃ y/o NO_x presentes. No se hace distinción entre los dos.

5 La intensidad del color se mide espectrométricamente a 525 nanómetros. Los cálculos se hacen refiriendo la absorbancia de la muestra a la concentración de NO_x. El color tiene una intensidad máxima a aproximadamente ácido sulfúrico al 80 %, sin embargo, el ácido al 99 % se diluye hasta el ácido sulfúrico al 93% usado en este método por comodidad.

10 Se prepara una disolución estándar de sulfato ferroso mezclando 20 g de FeSO₄ 7H₂O, 75 mL de agua DI y 5 mL del reactivo ácido sulfúrico (93 %).

15 Se prepararon una serie de disoluciones de calibración de nitrato de sodio combinando, en un matraz volumétrico de 50 mL, cantidades conocidas de nitrato de sodio anhidro previamente diluido en 93 % de ácido sulfúrico, 1 mL de disolución patrón de sulfato ferroso, y el resto hasta 50 mL del reactivo ácido sulfúrico (93 %). Se midió la absorbancia de cada disolución, que engloba un intervalo de concentraciones, en una celda de 23 mm y se estableció una curva de calibración de absorbancia frente a concentración (expresada como microgramos de NO₃).

Se midió el nivel de NO_x de una muestra de sulfúrico al 99 % de interés añadiendo 1 mL de disolución patrón de sulfato ferroso a 50 mL de muestra y midiendo la absorbancia. El nivel de NO_x en la muestra se expresa como ppm de NO₃ según la siguiente ecuación:

$$\text{ppm NO}_3 \text{ (NO}_x\text{)} = \frac{\text{microgramos de NO}_3 \text{ de la curva de calibración}}{\text{mL de muestra} \times 1.83}$$

20 mL de muestra = 50 mL
 1,83 = gravedad específica (g/mL)

Ejemplo 1:

25 Se trataron muestras de laboratorio de ácido sulfúrico al 99 % con 30 a 60 ppm de NO_x con 1,2 veces la cantidad estequiométrica de sulfato de (di)hidracina a 40 °C, 90 °C y 100 °C. Se encontró que la velocidad de reacción a 40 °C era bastante lenta. Sin embargo, a temperaturas de 90 °C y superiores, se encontró que la tasa de consumo de NO_x aumentaba rápidamente. Se constató que el tratamiento con sulfato de (di)hidracina se podría usar como parte integrada de la producción de ácido sulfúrico donde el ácido sulfúrico estaba normalmente a 100 °C o más durante un periodo suficientemente largo, al menos 1-10 minutos, esa reducción sustancial de NO_x puede ocurrir antes de la recuperación del producto de ácido sulfúrico.

Ejemplo 2:

35 Se mezclaron muestras de laboratorio de ácido sulfúrico al 99 % con 1,2 veces la cantidad estequiométrica de sulfato de hidracina a 40 °C, 90 °C y 100 °C. La Fig. 2 es un gráfico que muestra la tasa de reducción de nitro (ppm de nitro/minuto) en cada muestra en función de la temperatura. Como se puede apreciar, la tasa de reducción de nitro aumenta sorprendentemente exponencialmente a medida que aumenta la temperatura de tratamiento por encima de 90 °C a 100 °C.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de producción de ácido sulfúrico con niveles reducidos de nitro u óxidos de nitrógeno (NO_x) que comprende:
- 5 a) proporcionar una torre de absorción en donde se absorbe trióxido de azufre en una alimentación de ácido sulfúrico que tiene una primera disolución de ácido sulfúrico para producir un efluente de ácido sulfúrico que tiene i) una segunda disolución de ácido sulfúrico que tiene una concentración mayor que la primera disolución de ácido sulfúrico, ii) una concentración de NO_x superior a 5 ppm en peso (como NO_3) y iii) una temperatura del efluente superior o igual a 90 °C; y
- 10 b) mezclar una fuente de hidracina seleccionada del grupo que consiste en sulfato de hidracina, sulfato de dihidracina e hidrato de hidracina con el efluente de ácido sulfúrico para formar un efluente de ácido sulfúrico tratado con hidracina, siendo el efluente de ácido sulfúrico tratado mantenido a una temperatura superior o igual a 90 °C durante un periodo de mantenimiento de al menos 1 minuto;
- c) diluir el efluente de ácido sulfúrico con agua en donde se realiza la dilución antes, después o al mismo tiempo que la mezcla de fuente de hidracina;
- 15 d) enfriar el efluente diluido tratado hasta una temperatura inferior a aproximadamente 95 °C;
- e) dividir el efluente diluido tratado en una primera corriente de efluente diluido tratado y una segunda corriente de efluente diluido tratado;
- f) recircular la primera corriente de efluente diluido tratado como totalidad o parte de la alimentación de ácido sulfúrico a la torre de absorción; y
- 20 g) recoger la segunda corriente de efluente diluido tratado como producto de ácido sulfúrico.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el primer ácido sulfúrico tiene una concentración de al menos 93 %.
3. El proceso de la reivindicación 1, en donde el segundo ácido sulfúrico tiene una concentración de al menos 99 %.
4. El proceso de la reivindicación 1, en donde el efluente de ácido sulfúrico tratado se mantiene a una temperatura de al menos 95 °C.
- 25 5. El proceso de la reivindicación 1, en donde el efluente de ácido sulfúrico tratado tiene una concentración de NO_x (como NO_3) de 1 ppm o menos en una base en peso de ácido sulfúrico.
6. El proceso de la reivindicación 1, en donde la hidracina está en forma de una disolución acuosa.
7. El proceso de la reivindicación 1, en donde el producto de ácido sulfúrico tiene un contenido de NO_x (como NO_3) inferior a 5 ppm en una base en peso de ácido sulfúrico.

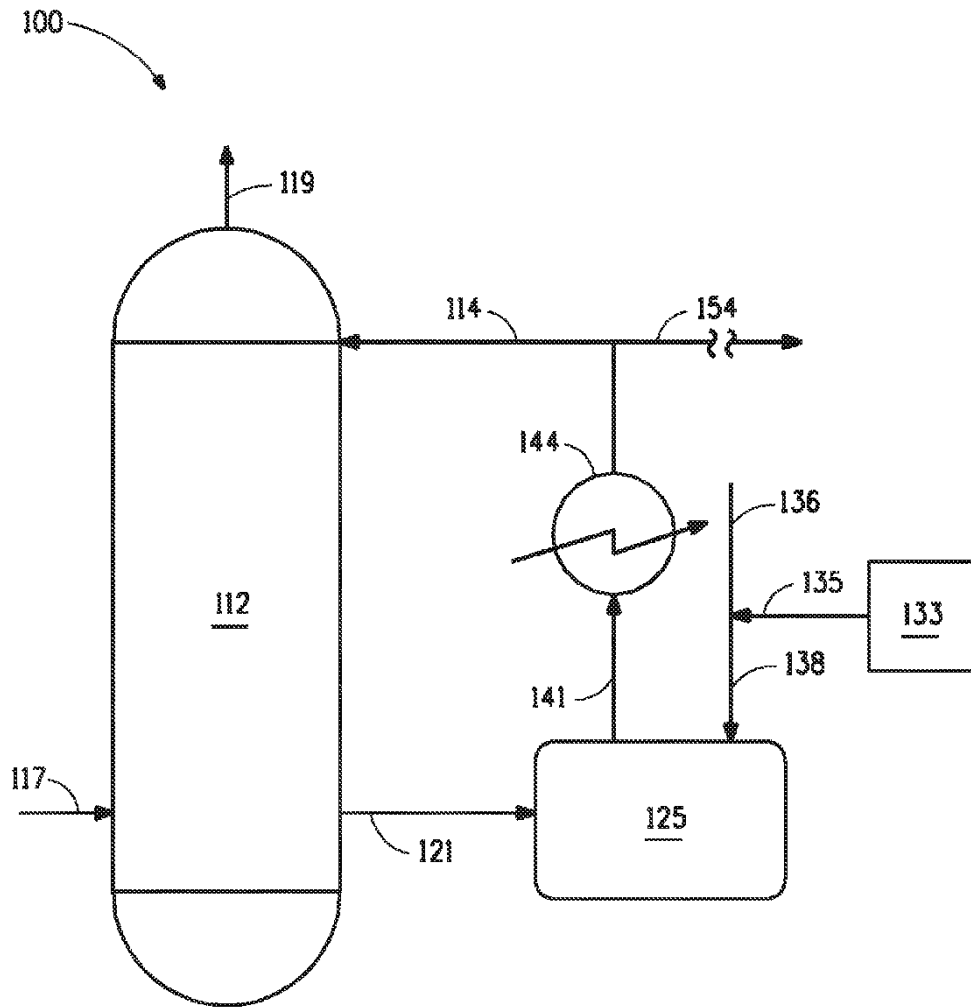


FIG. 1

Fig. 2

