

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 749 853**

51 Int. Cl.:

B01D 53/14 (2006.01)

B01D 53/50 (2006.01)

C01B 17/05 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.10.2011 PCT/US2011/058314**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.05.2012 WO12058558**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2011 E 11782319 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019 EP 2632567**

54 Título: **Recuperación regenerativa de dióxido de azufre de efluentes gaseosos**

30 Prioridad:

29.10.2010 US 408420 P

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

24.03.2020

73 Titular/es:

**MECS, INC. (100.0%)
14522 South Outer Forty Drive
Chesterfield, Missouri 63017, US**

72 Inventor/es:

VERA-CASTANEDA, ERNESTO

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 749 853 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

Recuperación regenerativa de dióxido de azufre de efluentes gaseosos

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a procedimientos para la retirada selectiva de contaminantes de efluentes gaseosos. La presente invención es particularmente útil en la producción de un gas enriquecido con dióxido de azufre a partir de efluentes gaseosos con un contenido de dióxido de azufre relativamente débil.

Antecedentes de la invención

10 Los efluentes gaseosos que contienen dióxido de azufre se producen a través de diversas operaciones, incluyendo la tostación o fundición de minerales y concentrados de metales sulfúricos y la combustión de combustibles de carbono que contienen azufre (por ejemplo gases de combustión de centrales eléctricas de carbón). Los combustibles de carbono desempeñan un papel importante en la generación de electricidad, proporcionando energía para calentamiento y combustibles para el transporte. La mayoría de los combustibles de carbono contienen azufre que se convierte en dióxido de azufre cuando se quema. El dióxido de azufre emitido contribuye a una amplia gama de problemas ambientales y de salud. A medida que las economías emergentes se expanden, sus demandas de energía
15 aumentan rápidamente y, a medida que se agoten los combustibles de carbono con menor contenido de azufre, cada vez se utilizarán más reservas de petróleo y carbón con niveles cada vez más altos de azufre, lo que aumentará las emisiones de dióxido de azufre.

20 También existen presiones reguladoras crecientes para reducir las emisiones de dióxido de azufre en todo el mundo. El método más utilizado para retirar el dióxido de azufre es a través de técnicas de absorción o adsorción. Una estrategia común consiste en poner en contacto dióxido de azufre con una corriente acuosa que contiene una base de bajo coste. El dióxido de azufre se disuelve en agua formando ácido sulfuroso (H_2SO_3), que a su vez reacciona con la base para formar una sal. Las bases comunes son hidróxido de sodio, carbonato de sodio y cal (hidróxido de calcio, $Ca(OH)_2$). El pH comienza en aproximadamente 9 y se reduce a aproximadamente 6 después de la reacción con dióxido de azufre. Un sistema de depuración húmeda en una etapa generalmente retira más de un 95% del dióxido de
25 azufre. Los depuradores húmedos, y de modo similar los depuradores secos, requieren una inversión de capital, costes variables debido al consumo de cal y la eliminación de sólidos, y consumen energía y servicios públicos para operar dichos sistemas de retirada de dióxido de azufre.

30 En lugar de reaccionar con una base como la cal, el dióxido de azufre en los efluentes gaseosos se puede recuperar para venderlo como un producto o para utilizarlo como parte de un gas de alimentación de una planta de ácido sulfúrico de contacto y recuperarlo como ácido sulfúrico y/u óleum para satisfacer la demanda global creciente de la industria de fertilizantes o para producir dióxido de azufre refinado. Además de abordar los problemas ambientales y de salud asociados con las emisiones de dióxido de azufre, esta estrategia recupera los valores del azufre del carbón y otros combustibles de carbono que contienen azufre. Sin embargo, estas corrientes de gas frecuentemente tienen una concentración de dióxido de azufre relativamente baja y una alta concentración de vapor de agua. Cuando la
35 concentración de dióxido de azufre en el gas suministrado a una planta de ácido sulfúrico es menor de aproximadamente un 4 a un 5 por ciento en volumen, pueden surgir problemas tanto con respecto al balance hídrico como al balance energético en la planta de ácido. Más particularmente, el balance de material de una planta de ácido sulfúrico convencional requiere que la relación molar de H_2O/SO_2 en la corriente de gas que contiene dióxido de azufre suministrada a la planta no sea mayor que la relación molar de H_2O/SO_3 en el ácido del producto. Si la concentración deseada del ácido del producto es de un 98,5 por ciento o más, esta relación no puede ser mayor de aproximadamente 1,08 en la corriente de gas que contiene dióxido de azufre suministrada a la planta. A medida que se generan, los efluentes gaseosos de procesos metalúrgicos y los gases de combustión de la combustión de combustibles sulfurosos con frecuencia tienen un contenido de vapor de agua muy superior a la relación de 1,08, que no se puede reducir
40 suficientemente enfriando el gas sin un gasto significativo de capital y energía. Además, si la fuerza del gas de dióxido de azufre del efluente gaseoso es menor de aproximadamente un 4 a un 5 por ciento en volumen, puede no ser suficiente para el funcionamiento autotérmico del convertidor catalítico. Es decir, el calor de conversión del dióxido de azufre en trióxido de azufre puede no ser lo suficientemente grande como para calentar los gases entrantes a la temperatura de funcionamiento del catalizador y, como consecuencia de ello, se debe suministrar calor desde alguna fuente externa. Esto también aumenta a su vez los costes operativos y los requisitos de capital para la instalación de
45 ácido sulfúrico.

50 La fuerza del dióxido de azufre de los efluentes gaseosos se puede aumentar absorbiendo selectivamente el dióxido de azufre en un disolvente adecuado y separando a continuación el dióxido de azufre absorbido para producir disolvente regenerado y un gas enriquecido en contenido de dióxido de azufre. En los procedimientos de absorción/desorción de dióxido de azufre se ha utilizado una variedad de soluciones acuosas y soluciones y disolventes orgánicos. Por ejemplo se han utilizado soluciones acuosas de metales alcalinos (por ejemplo, solución de sulfito/bisulfito de sodio), aminas (por ejemplo, alcanolaminas, tetrahidroxietilalquilendiaminas, etc.), sales de aminas y sales de diversos ácidos orgánicos como absorbentes regenerables de dióxido de azufre.

- Las soluciones tampón también son eficaces para absorber dióxido de azufre. Fung *et al.* (2000) proporcionan datos sobre la solubilidad del dióxido de azufre para una solución 1 molar de ácido fosfórico y carbonato de sodio en una proporción de aproximadamente 1,57 Na/PO₄ en función de la temperatura. Los datos corresponden a la mezcla virgen y a la mezcla a la que se le agregan 1.000 ppm de ácido adípico para mejorar la solubilidad del dióxido de azufre.
- 5 Fung *et al.* también indican que cuando se lleva a una temperatura de ebullición, se retira un 95% y un 65% del dióxido de azufre, respectivamente, en el caso de la mezcla virgen y la mezcla que contiene ácido adípico. Los cálculos sobre el pH de la solución muestran que el pH cambia de 6 a aproximadamente 3 una vez que se absorbe el dióxido de azufre. Al igual que en el caso de los disolventes orgánicos, se produce una ligera reacción de dióxido de azufre con oxígeno que forma trióxido de azufre. Aunque esta reacción es muy limitada y cuando se utiliza Na₂CO₃ se inhibe aún
- 10 más por su reacción con los radicales libres formados durante la oxidación, el trióxido de azufre que se forma conduce a la formación de sulfato de sodio que, si el sulfato de sodio se retira por cristalización, se retira como sulfato de sodio decahidratado (Na₂SO₄·10H₂O), también conocido como sal de Glauber. Esta sal se puede retirar tomando una corriente secundaria y enfriando la misma para forzar la precipitación de la sal de Glauber que se cristaliza y se retira fácilmente mediante un tamiz, filtración, centrifugación u otra técnica de separación de sólido/líquido.
- 15 La patente de EE. UU. n° 4,133,650 (Gamerdonk et al.) y su duplicado DE 26 23 963 describen un procedimiento regenerativo para recuperar dióxido de azufre de gases de escape utilizando una solución de depuración de ácido dicarboxílico acuoso regenerable (por ejemplo ácido ftálico, ácido maleico, ácido malónico y ácido glutárico, y mezclas de los mismos) tamponada a un pH de aproximadamente 2,8 a 9. El dióxido de azufre recuperado puede ser utilizado en la producción de ácido sulfúrico.
- 20 De modo similar, la patente de EE. UU. n° 2,031,802 (Tyrer) sugiere la utilización de sales de ácidos sustancialmente no volátiles que tienen una constante de disociación entre 1×10^{-2} y 1×10^{-5} medida en una dilución de 40 litros por molécula gramo a una temperatura de 25°C (por ejemplo ácido láctico, ácido glicólico, ácido cítrico y ácido ortofosfórico) en un procedimiento regenerativo para la recuperación de dióxido de azufre de efluentes gaseosos.
- 25 La patente de EE. UU. n° 4,366,134 (Korosy) describe un procedimiento regenerativo de desulfuración de gases de combustión que utiliza una solución acuosa de citrato de potasio tamponada a un pH de aproximadamente 3 a aproximadamente 9.
- La patente de EE. UU. n° 3,757,488 (Austin) y el documento JP-S48-51888 describen el uso de ácido málico e hidróxido de sodio en soluciones de absorción acuosas para dióxido de azufre.
- 30 Los disolventes orgánicos utilizados en procedimientos de absorción/desorción de dióxido de azufre incluyen dimetil anilina, éter tetraetilenglicol dimetilico y dibutil butil fosfonato. Como la mayoría de los disolventes, la capacidad de los disolventes orgánicos se refuerza mediante presiones más altas y temperaturas más bajas. El dióxido de azufre gaseoso se recupera bajando la presión y/o aumentando la temperatura. Estos disolventes orgánicos requieren el uso de una construcción metálica y, con frecuencia, requieren la regeneración del disolvente debido a la formación de ácido sulfúrico y, en algunos casos, debido a la reacción del disolvente con el trióxido de azufre formado por la reacción
- 35 secundaria de dióxido de azufre con oxígeno durante el procedimiento de absorción/desorción. Los disolventes orgánicos suelen ser más caros que las soluciones de absorción acuosas.
- Los caudales de gases de combustión significativamente grandes emitidos por una central eléctrica de carbón conducen a equipos de gran tamaño para recuperar el dióxido de azufre. Los disolventes orgánicos que requieren construcción metálica generalmente no compiten económicamente bien con los depuradores húmedos que usan comúnmente construcción de plástico reforzado con fibras (FRP), recipientes revestidos o aleaciones de bajo coste.
- 40 Los disolventes orgánicos convencionales también se ven obstaculizados por una o más deficiencias con respecto a las características deseables en un absorbedor utilizado en un ciclo de absorción/desorción de dióxido de azufre. Muchos de estos disolventes tienen una capacidad de absorción de dióxido de azufre relativamente baja, en especial con las presiones parciales de dióxido de azufre que se encuentran normalmente en efluentes débiles que contienen dióxido de azufre (por ejemplo, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 kPa). Con frecuencia, estos disolventes absorben cantidades sustanciales de vapor de agua del efluente que contiene dióxido de azufre, lo que conduce a una reducción significativa de la capacidad de absorción de dióxido de azufre del disolvente. Como resultado de ello, los caudales molares de estos disolventes necesarios para satisfacer la eficiencia de absorción de dióxido de azufre deseada se incrementan. Además, la absorción de grandes cantidades de vapor de agua en el disolvente puede conducir a una corrosión excesiva del equipo de proceso utilizado en el procedimiento de absorción/desorción de dióxido de azufre. Además, algunos de estos disolventes son susceptibles de una degradación excesiva, como la hidrólisis u otras reacciones secundarias o descomposición cuando el disolvente se expone a altas temperaturas en ambientes ácidos, y/o adolecen de alta volatilidad, lo que conduce a grandes pérdidas de disolvente.
- 45
- 50
- 55 Por lo tanto, sigue existiendo una necesidad de procedimientos y disolventes y/o soluciones de absorción de dióxido de azufre eficaces para la retirada y recuperación selectiva y con eficiencia energética de dióxido de azufre de los efluentes gaseosos.

Compendio de la invención

De acuerdo con la presente invención se ha ideado un procedimiento mejorado para la retirada selectiva de contaminantes de efluentes gaseosos. En la presente invención, el dióxido de azufre se retira y se recupera selectivamente de efluentes gaseosos en un procedimiento de absorción/desorción de dióxido de azufre que utiliza una solución de absorción acuosa tamponada que comprende malato de sodio para absorber selectivamente dióxido de azufre del efluente gaseoso. La presente invención también proporciona una eficiencia energética mejorada en la regeneración de la solución de absorción utilizando un separador de dióxido de azufre integrado y un sistema de bomba de calor o una técnica de compresión de vapor. Además, la presente invención proporciona un procedimiento para controlar la concentración de contaminantes de sal de sulfato en la solución de absorción mediante cristalización parcial y retirada de los cristales de sal de sulfato.

Por lo tanto, en pocas palabras, la presente invención se refiere a un procedimiento para retirar y recuperar selectivamente dióxido de azufre de un efluente gaseoso que contiene dióxido de azufre. El procedimiento comprende poner en contacto un efluente gaseoso que contiene dióxido de azufre con una solución de absorción acuosa tamponada que comprende malato de sodio o sales metálicas de otros ácidos carboxílicos polipróticos débiles determinados, en un absorbedor de dióxido de azufre, absorbiendo así el dióxido de azufre del efluente gaseoso en la solución de absorción y produciendo un gas de escape del que se ha retirado el dióxido de azufre y una solución de absorción enriquecida con dióxido de azufre. La solución de absorción enriquecida con dióxido de azufre se calienta posteriormente para desorber dióxido de azufre en un separador de dióxido de azufre y de este modo producir una solución de absorción de dióxido de azufre regenerada y un gas de separador enriquecido con dióxido de azufre.

El procedimiento de acuerdo con la presente invención se caracteriza por que la solución de absorción acuosa tamponada comprende malato de sodio, en el que el grupo carboxílico con un pKa de 3,4 está completamente neutralizado y el grupo carboxílico con un pKa de 5,11 a 25°C está neutralizado dentro de un 20% del punto de equivalencia.

Una realización de la presente invención se refiere a un procedimiento para recuperar dióxido de azufre a partir de una solución acuosa de absorción enriquecida con dióxido de azufre que comprende malato de sodio y se usa en la recuperación regenerativa de dióxido de azufre de un efluente gaseoso. El procedimiento comprende calentar la solución de absorción enriquecida con dióxido de azufre para desorber dióxido de azufre en un separador de dióxido de azufre y, de este modo, producir una solución de absorción de dióxido de azufre regenerada y un gas de separador enriquecido con dióxido de azufre que comprende vapor de agua. El gas de separador enriquecido con dióxido de azufre se enfría en un condensador de cabeza de alta temperatura del separador de dióxido de azufre para condensar vapor de agua y producir un efluente gaseoso de condensador de cabeza de alta temperatura que comprende dióxido de azufre y vapor de agua y un condensado acuoso que comprende dióxido de azufre. La solución de absorción de dióxido de azufre regenerada se calienta en un recalentador del separador de dióxido de azufre, comprendiendo el condensador de cabeza de alta temperatura un evaporador del sistema de bomba de calor en el que se evapora un refrigerante tras la transferencia de calor desde el gas de separador enriquecido con dióxido de azufre, y comprendiendo el recalentador del separador de dióxido de azufre un condensador del sistema de bomba de calor en el que el refrigerante se condensa tras la transferencia de calor a la solución de absorción de dióxido de azufre regenerada. Preferiblemente, la solución de absorción de dióxido de azufre regenerada se calienta a una temperatura no superior a aproximadamente 20°C en exceso con respecto a la temperatura del condensado acuoso. El condensado acuoso procedente del condensador de cabeza de alta temperatura se calienta para desorber dióxido de azufre en un separador de condensado y producir un gas de separador de condensado que comprende vapor de agua y dióxido de azufre desorbido a partir del condensado acuoso. El gas de separador de condensado y el efluente gaseoso del condensador de cabeza de alta temperatura se enfrían en un condensador de baja temperatura para condensar vapor de agua y producir una corriente de dióxido de azufre recuperada que comprende dióxido de azufre obtenido tanto en el condensado acuoso como en el efluente gaseoso del condensador de cabeza de alta temperatura y un efluente de condensado separado empobrecido en dióxido de azufre.

En una realización alternativa de la presente invención, el procedimiento para recuperar dióxido de azufre a partir de una solución acuosa de absorción enriquecida con dióxido de azufre comprende calentar la solución de absorción enriquecida con dióxido de azufre para desorber dióxido de azufre en un separador de dióxido de azufre y producir así una solución de absorción de dióxido de azufre regenerada y un gas de separador enriquecido con dióxido de azufre que comprende vapor de agua. La presión del gas de separador enriquecido con dióxido de azufre aumenta y el gas de separador enriquecido con dióxido de azufre presurizado se enfría por transferencia de calor a la solución de absorción de dióxido de azufre regenerada en un recalentador del separador de dióxido de azufre, para condensar vapor de agua y producir un efluente gaseoso de recalentador que comprende dióxido de azufre y vapor de agua y un condensado acuoso que comprende dióxido de azufre. El condensado acuoso del recalentador se calienta para desorber dióxido de azufre en un separador de condensado y producir un gas de separador de condensado que comprende vapor de agua y dióxido de azufre desorbido del condensado acuoso. El gas de separador de condensado y el efluente gaseoso del recalentador se enfrían en un condensador de baja temperatura para condensar vapor de agua y producir una corriente de dióxido de azufre recuperada que comprende dióxido de azufre obtenido en el condensado acuoso y en el efluente gaseoso del recalentador y un efluente de condensado separado empobrecido en dióxido de azufre.

En otra realización más, la presente invención se refiere a un procedimiento para tratar una solución de absorción de dióxido de azufre regenerada utilizada en la recuperación regenerativa de dióxido de azufre a partir de un efluente gaseoso que contiene dióxido de azufre, comprendiendo la solución de absorción regenerada una sal de malato de sodio y sal de sulfato, y controlar la concentración de sal de sulfato a un nivel aceptable. El procedimiento comprende tratar una corriente secundaria de la solución de absorción regenerada. Más particularmente, el procedimiento comprende proporcionar una corriente secundaria, en donde la corriente secundaria es una parte de la solución de absorción de dióxido de azufre regenerada, evaporando agua de la corriente secundaria a una temperatura de al menos aproximadamente 40°C para producir una solución de absorción acuosa concentrada sobresaturada en el sal de sulfato. Después se precipitan cristales de sal de sulfato de la solución de absorción acuosa concentrada para formar una suspensión de cristalización que comprende cristales de sal de sulfato precipitados y un licor madre. Luego se separan los cristales de sal de sulfato del licor madre para formar una solución de absorción acuosa tratada que comprende la sal de ácido carboxílico poliprótico.

Otros objetos y características en parte serán evidentes y en parte se señalarán a continuación.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama de flujo esquemático que ilustra una realización del procedimiento de la presente invención para retirar y recuperar selectivamente dióxido de azufre de un efluente gaseoso que contiene dióxido de azufre, e incluye un separador de dióxido de azufre integrado y un sistema de bomba de calor;

la Figura 2 es un diagrama de flujo esquemático que ilustra otra realización del procedimiento de la presente invención para retirar y recuperar selectivamente dióxido de azufre de un efluente gaseoso que contiene dióxido de azufre utilizando compresión de vapor;

la Figura 3 es un diagrama de flujo esquemático del aparato utilizado en los experimentos en absorbedor discontinuo descritos en el Ejemplo 1;

la Figura 4 es un gráfico de la relación molar de dióxido de azufre absorbido por mol de sal de ácido carboxílico en función de la concentración de dióxido de azufre en la fase gaseosa para diversas sales de ácido carboxílico investigadas en los experimentos en absorbedor discontinuo descritos en el Ejemplo 1;

la Figura 5 es un diagrama de flujo esquemático del aparato utilizado en los experimentos de columna de absorción descritos en el Ejemplo 2;

la Figura 6 es un diagrama de flujo esquemático del aparato utilizado en los experimentos de separación descritos en el Ejemplo 3; y

la Figura 7a es un diagrama de flujo esquemático de una parte del aparato usado en los experimentos de absorción y separación continuas descritos en el Ejemplo 5, que ilustra el aparato a través del absorbedor.

La Figura 7b es un diagrama de flujo esquemático de una parte del aparato utilizado en los experimentos de absorción y separación continuas descritos en el Ejemplo 5, que ilustra el aparato después del absorbedor hasta el separador.

Los caracteres de referencia correspondientes indican componentes correspondientes en todos los dibujos.

Descripción de las realizaciones preferentes

Se han ideado procedimientos mejorados de absorción/desorción de dióxido de azufre para la recuperación de dióxido de azufre de efluentes gaseosos. El uso de absorción/desorción regenerativa de dióxido de azufre permite la retirada y recuperación selectiva de dióxido de azufre que de otro modo podría ser emitido a la atmósfera. El dióxido de azufre recuperado se puede vender como un producto o utilizar como parte del gas de alimentación de una planta de ácido sulfúrico de contacto para la producción de ácido sulfúrico y/u óleum o una planta Claus para la preparación de azufre elemental. La presente invención también proporciona procedimientos con consumos de energía reducidos para la regeneración de una solución de absorción de dióxido de azufre y el control eficaz de los niveles de sulfato en la solución de absorción.

La solución de absorción utilizada en la presente invención comprende malato de sodio en un estado de neutralización particular. Dado que el efluente gaseoso que contiene dióxido de azufre que ha de ser tratado, tal como un gas de combustión, normalmente incluye agua, la solución de absorción preferiblemente reduce la presión de vapor de agua disminuyendo de este modo la energía requerida para desorber el dióxido de azufre, reduciendo la posibilidad de que se formen precipitados de sal y generando un gas enriquecido con dióxido de azufre de mayor concentración. El malato de sodio tiene una fuerte afinidad por el dióxido de azufre, como un absorbente de sal de ácido para dióxido de azufre, para retirar eficazmente el dióxido de azufre del efluente gaseoso que contiene dióxido de azufre incluso en concentraciones de unas pocas ppm en un absorbente con una o más etapas de equilibrio teóricas.

Una vez absorbido, el dióxido de azufre reacciona con el malato de sodio en la solución de absorción formando un complejo. El dióxido de azufre absorbido puede formar iones de bisulfito (HSO_3^-) y sulfito (SO_3^{2-}) en solución. Por consiguiente, la solubilidad del complejo formado con dióxido de azufre (el bisulfito y el sulfito correspondientes)

depende en gran medida de la temperatura, de tal modo que se puede utilizar un calentamiento relativamente suave y/o una presión reducida para liberar dióxido de azufre y regenerar la solución de absorción para una absorción adicional de dióxido de azufre. La solución de absorción utilizada en la práctica de la presente invención aprovecha la acidez del dióxido de azufre para absorber selectivamente el dióxido de azufre en la solución de absorción en presencia de los otros componentes del efluente gaseoso, incluso con concentraciones muy bajas (20 ppm o menos) y después liberarlo fácilmente al aplicar un calentamiento suave y/o una presión reducida a la solución de absorción enriquecida con dióxido de azufre.

Los valores de pKa de un ácido carboxílico poliprótico utilizado en una solución de absorción son un criterio clave para la selección de una solución de absorción de dióxido de azufre eficaz. A medida que aumenta el valor de pKa, la capacidad de absorción de dióxido de azufre también aumenta, disminuyendo la cantidad de solución de absorción requerida y, a su vez, reduciendo el tamaño del absorbedor. Sin embargo, los valores de pKa más altos pueden hacer que sea más difícil liberar el dióxido de azufre y regenerar la solución de absorción de dióxido de azufre con calentamiento suave y/o presión reducida. Por el contrario, la capacidad de absorción de dióxido de azufre tiende a disminuir con el valor de pKa, pero puede facilitar la liberación del dióxido de azufre absorbido durante la regeneración por calor.

De acuerdo con la invención, la solución de absorción acuosa tamponada comprende malato de sodio como el absorbente de sales de ácido de dióxido de azufre. El malato de sodio suprime la oxidación de bisulfito y la formación de sulfato en la solución de absorción.

Para mantener una capacidad de absorción de dióxido de azufre aceptable y minimizar los consumos de energía para la regeneración de la solución de absorción acuosa tamponada, la neutralización del ácido málico en la solución de absorción se controla de modo que se neutralice el grupo ácido más ácido con el fin de formar un ácido más débil del ácido original con un valor de pKa más deseable. Por lo tanto, un ácido málico con un primer pKa de aproximadamente 3,4 y un segundo pKa de aproximadamente 5,11 a 25°C se neutraliza con una base tal de modo que el grupo carboxílico ácido más ácido se neutraliza por completo y el segundo grupo carboxílico menos ácido se neutraliza dentro de aproximadamente un 20%, más preferiblemente dentro de aproximadamente un 10%, del punto de equivalencia de la disociación de ácido que tiene un valor de pKa de 5,11 a 25°C.

La Figura 1 es un diagrama de flujo esquemático que ilustra una realización del procedimiento de la presente invención para retirar y recuperar selectivamente dióxido de azufre de un efluente gaseoso que contiene dióxido de azufre.

El efluente gaseoso que contiene dióxido de azufre se puede derivar de una variedad de fuentes, que incluyen: gas de combustión generado en la combustión de combustibles de carbono sulfurados (por ejemplo, efluente de centrales eléctricas de carbón); efluentes gaseosos de operaciones de tostación de metales; gas de cola de incinerador de una planta Claus; gas de escape de un absorbedor de trióxido de azufre de una planta de ácido sulfúrico de contacto; y otros sistemas en los que se pueden emitir corrientes diluidas de dióxido de azufre a la atmósfera o en los que se debe retirar el dióxido de azufre antes de un tratamiento o uso adicional. Tal como se ha señalado anteriormente, en algunas realizaciones la presente invención se utiliza para la recuperación de dióxido de azufre de efluentes con un contenido de dióxido de azufre relativamente bajo. Por lo tanto, de acuerdo con una realización de la presente invención, el efluente gaseoso contiene de aproximadamente un 0,01 a aproximadamente un 5 por ciento en volumen de dióxido de azufre. Sin embargo, se ha de entender que la presente invención se puede emplear para reducir la fuerza del gas de dióxido de azufre de los efluentes gaseosos en los que la concentración de dióxido de azufre pudiera ser sustancialmente superior a un 5% en volumen. Además del dióxido de azufre, el efluente gaseoso normalmente contiene dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno (NO_x), oxígeno, nitrógeno y otros componentes inertes y vapor de agua. En la mayoría de los casos, el efluente gaseoso comprende vapor de agua. Sin embargo, se ha de entender que alternativamente, en la práctica de la presente invención, el efluente gaseoso puede ser sustancialmente anhidro, por ejemplo cuando el efluente gaseoso es el efluente del absorbedor de trióxido de azufre de una planta de ácido sulfúrico de contacto.

Normalmente, el efluente gaseoso está a una temperatura elevada y puede contener impurezas en forma de partículas arrastradas. En tales casos, el efluente gaseoso se puede acondicionar antes de introducirlo en el absorbedor de dióxido de azufre limpiando el gas para retirar partículas y enfriando el gas para mantener la temperatura deseada en el absorbedor. Dependiendo de la temperatura y la composición del efluente gaseoso que contiene dióxido de azufre, el efluente gaseoso se puede acondicionar adecuadamente mediante una variedad de prácticas convencionales bien conocidas por los expertos en la técnica. Por ejemplo, el efluente gaseoso puede pasar primero a través de una caldera de recuperación de calor, donde el gas se enfría mediante la generación de vapor a alta presión antes de pasar secuencialmente a través de una torre de humidificación y uno o más intercambiadores de calor indirectos, donde el gas se enfría aún más (por ejemplo con agua de torre de enfriamiento), y un precipitador electrostático, donde las partículas restantes se retiran del gas enfriado. Alternativamente, el efluente gaseoso se puede acondicionar haciendo pasar el gas a través de uno o más depuradores de chorro inverso del tipo vendido por MECS, Inc., Saint Louis, Missouri 63178-4547, bajo la marca registrada DYNAWAVE.

Se puede utilizar una caldera de recuperación de calor para enfriar parcialmente el efluente gaseoso, como un gas de combustión o un gas de cola, desde una temperatura típica de alrededor de 140°C hasta una temperatura cercana al punto de ebullición de la solución de absorción acuosa (por ejemplo, aproximadamente 100°C) y para proporcionar

calor para la desorción de dióxido de azufre. En otra realización se puede utilizar una bomba de calor para extraer calor del efluente gaseoso y usar el calor extraído en la regeneración del disolvente. Además se puede utilizar un depurador previo para varios fines, que incluyen: reducir la temperatura del efluente gaseoso que contiene dióxido de azufre; saturar el efluente gaseoso con agua (minimizando los cambios de concentración en la solución absorbente); y retirar partículas y otros componentes (por ejemplo, mercurio, cloruros, fluoruros, etc.) presentes en el efluente gaseoso que contiene dióxido de azufre. Normalmente, después del acondicionamiento, el efluente gaseoso se satura con vapor de agua a una temperatura de aproximadamente 10°C a aproximadamente 50°C.

Como se muestra en la Figura 1, un efluente gaseoso **10** que contiene dióxido de azufre se introduce en un absorbedor **11** de dióxido de azufre que tiene una o más etapas teóricas en las que se pone en contacto con una solución de absorción acuosa tamponada que comprende malato de sodio tal como se ha descrito más arriba para absorber el dióxido de azufre. Tal como se muestra, el absorbedor **11** de dióxido de azufre consiste en una torre vertical que contiene medios para promover la transferencia de masa entre las fases gaseosa y líquida que puede comprender un lecho de empaquetaduras aleatorias (no mostradas) tales como monturas o anillos, empaquetadura estructurada u otro dispositivo de contacto. El absorbedor **11** también se puede designar en la presente memoria como torre **11** de absorción. Preferiblemente, para maximizar la transferencia de dióxido de azufre, el efluente gaseoso **10** se pone en contacto a contracorriente con la solución de absorción acuosa. Tal como se muestra en la Figura 1, el efluente gaseoso **10** se introduce a través de una entrada cerca del fondo de la torre **11** de absorción y la solución **14** de absorción acuosa regenerada devuelta desde el separador **20** de dióxido de azufre (definido más adelante en la presente memoria) se introduce a través de una entrada de líquido cerca de la parte superior de la torre **11** de absorción y se distribuye sobre la empaquetadura (no mostrada). La solución **16** enriquecida con dióxido de azufre se extrae desde una salida de líquido cerca del fondo de la torre **11** de absorción y una corriente **18** de gas de escape sustancialmente libre de dióxido de azufre se retira desde una salida cerca de la parte superior de la torre **11** de absorción. Aunque como absorbedor **11** se puede utilizar una torre convencional empaquetada aleatoriamente, los expertos en la técnica comprenderán que se pueden emplear adecuadamente otras configuraciones. Por ejemplo, la torre **11** de absorción puede contener empaquetadura estructurada o comprender una torre de bandejas, y en cualquiera de los dos casos las corrientes de proceso preferiblemente fluyen a contracorriente.

El número de moles equivalentes de absorbente de sal de ácido presente en la solución de absorción acuosa tamponada generalmente debe ser mayor que el número de moles de dióxido de azufre que ha de ser recuperado del efluente gaseoso **10** para compensar diversos factores, tales como: la cantidad de dióxido de azufre restante en la solución **14** de absorción acuosa regenerada después de la regeneración de la solución de absorción; la concentración de dióxido de azufre en el gas de separador enriquecido con dióxido de azufre; la posible presencia de componentes ligeramente ácidos tales como dióxido de carbono; pero principalmente para compensar deseablemente la absorción relativamente débil del sistema de absorción de ácido carboxílico poliprótico/sal (preferible para facilitar la desorción de dióxido de azufre a través de un leve aumento de la temperatura y/o reducción de la presión). En consecuencia, la concentración del malato de sodio en la solución de absorción acuosa necesaria para lograr la eficacia de retirada deseada variará con el ácido empleado, la concentración de dióxido de azufre en el gas que ha de ser tratado, así como las características de transferencia de masa del absorbedor, y puede ser determinada fácilmente por un experto en la técnica. Normalmente, la relación molar de dióxido de azufre absorbido por mol equivalente de sal de ácido carboxílico poliprótico en la solución de absorción variará de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1. En el caso de una solución de absorción para tratar un gas que comprende aproximadamente 2.600 ppmv (partes por millón en volumen) de dióxido de azufre, la concentración de malato de sodio en la solución de absorción puede variar adecuadamente de aproximadamente un 1% en moles a aproximadamente un 7% en moles.

Volviendo a la Figura 1, la relación de caudal másico (L/G) de la corriente de solución **14** de absorción regenerada y el efluente gaseoso **10** necesarios para lograr una transferencia sustancial de dióxido de azufre desde el efluente gaseoso hasta la solución de absorción en el absorbedor **11** se puede determinar mediante la práctica de diseño convencional. Preferiblemente, el absorbedor de dióxido de azufre está diseñado y funciona de tal manera que el contenido de dióxido de azufre de la corriente **18** de gas de escape que sale del absorbedor **11** es inferior a aproximadamente 500 ppmv, más preferiblemente inferior a aproximadamente 200 ppmv (por ejemplo, tan bajo como 10-20 ppmv). Esta cantidad traza de dióxido de azufre junto con dióxido de carbono, oxígeno, nitrógeno y otros materiales inertes contenidos en el efluente gaseoso **10** se eliminan como parte de la corriente **18** de gas de escape descargada desde la parte superior del absorbedor **11**. La corriente **18** de gas de escape está en equilibrio sustancial con la solución de absorción y, dependiendo del contenido de vapor de agua del efluente gaseoso **10** y de las condiciones del absorbedor **11**, puede haber una ganancia o pérdida neta de agua en el absorbedor **11**. En caso necesario se utiliza un soplador **19** para conducir los gases a la chimenea. Para alcanzar estándares de emisión satisfactorios, la corriente **18** de gas de escape puede pasar a través de un desnebulizador o dispositivo similar (no ilustrado) para recuperar líquido arrastrado antes de descargarla a través de una chimenea. Adicional o alternativamente, en algunos casos, la corriente **18** de gas de escape se puede calentar mediante intercambio de calor indirecto con el flujo entrante del gas **10** de alimentación del proceso o utilizando otros medios de calentamiento para que cualquier penacho no tenga la tendencia a descender después de haber sido emitido a través de la chimenea.

Una fuente de reposición de base metálica **27** tal como hidróxido de sodio, carbonato de sodio, etc., se combina con la corriente de solución **14** de absorción acuosa regenerada introducida cerca de la parte superior de la torre **11** de absorción. La base metálica **27** reacciona con el ácido málico para formar el absorbente de sal metálica. De acuerdo con la descripción anterior, se introduce suficiente base metálica **27** para neutralizar los dos grupos ácidos de tal modo

- que el grupo ácido más débil se neutralice dentro de aproximadamente un 20%, más preferiblemente hasta aproximadamente un 10%, del punto de equivalencia. Un experto en la técnica puede usar técnicas e instrumentos de control de pH conocidos para añadir base a la solución de absorción en contacto con el gas que contiene dióxido de azufre en el absorbedor, con el fin de mantener el grado deseado de neutralización con respecto al punto de equivalencia del valor de pKa. Además, se ha de añadir suficiente base para controlar la concentración de iones metálicos. Por ejemplo, tal como se describe más abajo, parte del ion metálico se perderá con la sal de sulfato retirada de una operación de cristalizador. Se añaden dos moles de la base (por ejemplo, hidróxido de sodio) por mol de sulfato de sodio retirado. La concentración de iones metálicos se puede vigilar y controlar adecuadamente tomando muestras y realizando análisis de metales en el laboratorio de la planta.
- La solución **16** de absorción enriquecida con dióxido de azufre que sale del absorbedor **11** pasa a través del intercambiador de calor **24**, donde se calienta a una temperatura intermedia. Se puede proporcionar calentamiento adicional a través de una caldera de recuperación de calor, un recalentador o cualquier otra fuente de calor externa, tal como vapor vivo (no mostrados). A continuación, la solución **17** enriquecida precalentada se introduce en el separador **20** de dióxido de azufre, donde el bisulfito revierte a dióxido de azufre y se desorbe de la solución. Como se muestra, el separador **20** consiste en una torre vertical que contiene medios para promover la transferencia de masa entre las fases gaseosa y líquida. Al igual que el absorbedor **11**, el separador **20** se muestra en la Figura 1 configurado en forma de una torre vertical que contiene medios para promover la transferencia de masa entre las fases gaseosa y líquida, que pueden comprender un lecho de empaquetaduras aleatorias (no mostrado) tales como monturas o anillos, empaquetadura estructurada, bandejas o cualquier otro dispositivo de contacto gas-líquido. El separador **20** también puede designar en la presente memoria como torre **20** de separación. La sección (de separación) inferior de la torre **20** de separación se puede alimentar con vapor y utilizar para retirar el dióxido de azufre de la solución de absorción, y la parte superior de la torre **20** de separación (sección de refinado) se utiliza para reducir la cantidad de agua en el dióxido de azufre. De acuerdo con una realización, la solución **16** enriquecida con dióxido de azufre se calienta transfiriendo calor del efluente gaseoso **10** y/o la solución **14** de absorción regenerada sin la adición de calor externo. En dicha realización, la temperatura del efluente gaseoso **10** preferiblemente no se reduce a menos de aproximadamente 50°C y la diferencia de temperatura entre la solución **17** enriquecida precalentada introducida en el separador **20** y la solución **14** de absorción regenerada es inferior a aproximadamente 40°C. En la cabeza del separador **20** se produce gas **23** de separador enriquecido con dióxido de azufre, y la solución **14** de absorción regenerada se retira del fondo de la torre **20** de separación y se envía de vuelta al absorbedor **11** completando el ciclo. Aunque se puede emplear una torre empaquetada convencional, los expertos en la técnica entenderán que el separador **20**, al igual que el absorbedor **11**, puede tener otras configuraciones adecuadas, incluyendo una torre que contiene empaquetadura estructurada, bandejas u otros dispositivos de contacto.
- La temperatura media de la solución de absorción de dióxido de azufre en el absorbedor **11** se mantendrá por regla general dentro del intervalo de aproximadamente 10°C a aproximadamente 70°C. De acuerdo con la presente invención, la temperatura media de la solución de absorción de dióxido de azufre en el absorbedor **11** se mantiene preferiblemente de aproximadamente 20°C a aproximadamente 60°C. Aunque, en general, la absorción de dióxido de azufre mejora a temperaturas de solución más bajas, la solución de absorción ha de ser calentada desde la temperatura de absorción a una temperatura suficientemente alta y/o bajo presión reducida para liberar el dióxido de azufre, y la provisión de este calor apreciable conduce a mayores demandas de energía. Durante la regeneración, también es deseable reducir la cantidad de agua vaporizada para disminuir la energía consumida y evitar bajas concentraciones de agua en el líquido que pueden causar la precipitación del malato de sodio. La eficiencia general del procedimiento de absorción/desorción de dióxido de azufre mejora cuando la absorción depende en gran medida de la temperatura y dentro de un intervalo de temperaturas más estrecho entre las etapas de absorción y desorción del ciclo.
- La temperatura media de la solución de absorción de dióxido de azufre en el separador **20** se mantendrá por regla general dentro del intervalo desde aproximadamente 60°C hasta el punto de ebullición de esta solución a la presión de funcionamiento del separador **20**.
- La absorción y la desorción de dióxido de azufre se pueden mejorar aumentando o disminuyendo las presiones de funcionamiento del absorbedor **11** y el separador **20**, respectivamente. Las presiones de funcionamiento adecuadas en el absorbedor **11** son de aproximadamente 70 a aproximadamente 200 kPa absolutos. La presión aumenta la cantidad de dióxido de azufre que puede ser absorbida por la solución de absorción, pero la absorción se puede llevar a cabo a una presión relativamente baja, reduciendo así los costes del equipo. De modo similar, las presiones de funcionamiento adecuadas en el separador **20** son de aproximadamente 40 a aproximadamente 200 kPa absolutos, pero se pueden emplear presiones de funcionamiento más altas o más bajas.
- El control de temperatura dentro del absorbedor **11** y el separador **20** se puede lograr controlando la temperatura de diversas corrientes de proceso suministradas a estas operaciones. Preferiblemente, la temperatura en el separador **20** se mantiene dentro del intervalo deseado controlando la temperatura de la solución **17** enriquecida precalentada. De nuevo con referencia a la Figura 1, la solución **16** enriquecida con dióxido de azufre que sale del absorbedor **11** a una temperatura de aproximadamente 10°C a aproximadamente 70°C, más preferiblemente de aproximadamente 20°C a aproximadamente 60°C, pasa a través del intercambiador de calor **24**, donde se precalienta a una temperatura intermedia por transferencia indirecta de calor desde la solución **14** de absorción regenerada que se recicla desde el separador **20** hasta el absorbedor **11**. Si se requiere un calentamiento adicional para alcanzar la temperatura deseada

en el separador **20**, la solución **17** enriquecida precalentada puede pasar a través de un calentador de disolvente (no mostrado), y calentarse adicionalmente mediante intercambio indirecto de calor con vapor. También se puede introducir vapor cerca del fondo del separador **20**. La solución **14** de absorción regenerada que sale del fondo del separador **20** a una temperatura de aproximadamente 60°C a aproximadamente 140°C se enfría en el intercambiador **24** mediante transferencia de calor a la solución **16** enriquecida con dióxido de azufre que sale del absorbedor **11**. De modo similar, si se requiere un enfriamiento adicional para mantener la temperatura deseada en el absorbedor **11**, la solución **14** de absorción regenerada que sale del intercambiador **24** puede pasar a través del enfriador **26** de disolvente y enfriarse adicionalmente mediante intercambio de calor indirecto con agua de la torre de enfriamiento. El uso del intercambiador de calor **24** reduce los consumos de energía del sistema, de modo que puede no ser necesario el uso de un calentador de disolvente y/o de un enfriador de disolvente.

Control de contaminantes de sulfato/supresión de oxidación

En los procedimientos regenerativos existe un potencial de acumulación de contaminantes en la solución de absorción que pueden interferir con las operaciones de absorción/separación. El contaminante predominante es la sal de sulfato junto con otras especies que contienen azufre, como tiosulfatos y tionatos y gases ácidos absorbidos del efluente gaseoso que ha de ser tratado. Con frecuencia, el efluente gaseoso que contiene dióxido de azufre contiene algo de trióxido de azufre, así como niebla de ácido sulfúrico. Además, la oxidación en fase líquida del dióxido de azufre absorbido en el absorbedor conduce a la formación de ácido sulfúrico.

La oxidación tiende a depender mucho de la temperatura y aumenta fuertemente a medida que aumenta la temperatura en el absorbedor. La adición de una base (por ejemplo NaOH) restaura la capacidad de tampón de la solución de absorción neutralizando el ácido sulfúrico y formando sales de sulfato (por ejemplo Na₂SO₄) que se acumulan en la solución de absorción. Por lo tanto, sigue siendo necesario un método para tratar una solución de absorción acuosa utilizada en la recuperación regenerativa de dióxido de azufre para controlar los contaminantes de sulfato a un nivel aceptable, con pérdidas de absorbente mínimas y sin un consumo considerable de agentes tampón o etapas de procedimiento complejas que menoscabarían la viabilidad económica del procedimiento.

De acuerdo con una realización de la presente invención, los niveles de contaminantes de sal sulfato en una solución de absorción acuosa que comprende una sal de un ácido carboxílico poliprótico se controlan a un nivel aceptable desviando periódicamente al menos una parte de la solución de absorción regenerada que sale del separador con el fin de tratarla para retirar el sulfato como una corriente secundaria. El tratamiento consiste en evaporar agua de la corriente secundaria para producir una solución concentrada sobresaturada en la sal de sulfato. Después, en un cristizador se precipitan cristales de sal de sulfato de la solución de absorción acuosa concentrada para formar una suspensión de cristalización que comprende cristales de sal de sulfato precipitados y un licor madre. La concentración de la solución de absorción acuosa se puede lograr adecuadamente calentando y/o reduciendo la presión para una evaporación súbita del agua. Normalmente, la solución de absorción acuosa se calienta a una temperatura de al menos aproximadamente 40°C, más preferiblemente al menos aproximadamente 60°C y preferiblemente al punto de ebullición de la solución de absorción en el separador con la presión de funcionamiento del separador, durante la concentración para inhibir la formación y precipitación de sulfato de sodio decahidratado (Na₂SO₄·10H₂O).

Como se muestra en la Figura 1, la corriente secundaria **30** de la solución **14** de absorción regenerada que sale del separador **20** a una temperatura de aproximadamente 60°C a aproximadamente 140°C se puede calentar en el precalentador **32** del cristizador para evaporar agua y producir solución **34** de absorción acuosa concentrada sobresaturada en sal sulfato. La solución **34** concentrada se dirige al cristizador **36** para precipitar cristales de sal de sulfato a partir de la solución **34** y concentrada formar una suspensión de cristalización que comprende cristales de sal de sulfato precipitados y un licor madre. El cristizador **36** puede funcionar a presión atmosférica o bajo vacío. Los cristales de sulfato se pueden separar del licor madre mediante un equipo convencional de separación sólido-líquido, tal como un filtro centrífugo o de vacío o una centrífuga. Alternativa o adicionalmente, el cristizador puede estar diseñado para decantar continuamente licor madre de la suspensión de cristalización. El cristizador **36** funciona a una temperatura y una presión adecuadas para retirar la sal de sulfato y controlar la concentración de sal de sulfato en la solución de absorción en los niveles que se mencionan más abajo.

Como se muestra en la Figura 1, la corriente **38** de cabeza, que contiene el licor madre, se puede dirigir al enfriador **26** de disolvente y combinar con el resto de la solución **14** de absorción regenerada que se introduce en la parte superior de la torre **11** de absorción. Además, los cristales de sal de sulfato se pueden lavar con agua y el agua de lavado resultante que comprende el absorbente de sal de ácido poliprótico también se puede dirigir al absorbedor **11**. La corriente **38** de cabeza del cristizador **36** se puede condensar y devolver al absorbedor **11**. Alternativamente, la corriente **38** de cabeza del cristizador **36** se puede dirigir al separador **20** como una fuente de vapor de separación.

Aunque el tratamiento arriba descrito es eficaz para controlar niveles aceptables de sal de sulfato en la solución de absorción circulante, de acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención en la solución de absorción se puede incluir un inhibidor de oxidación para reducir la oxidación de bisulfito y sulfito a contaminantes de bisulfito y sulfato, respectivamente. Existen varios tipos diferentes de inhibidores de oxidación que pueden ser útiles en la práctica de la presente invención, que incluyen: eliminadores de oxígeno y captadores de radicales libres tales como p-fenilendiamina e hidroquinona; inhibidores de oxidación catalizada por NO_x, tal como ácido ascórbico; y agentes quelantes, tal como ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), que secuestra e inhibe la oxidación catalizada por

metales. Estos inhibidores de oxidación se pueden emplear individualmente o en diversas combinaciones y se pueden añadir según sea necesario a la solución de absorción acuosa regenerada introducida en el absorbedor. Dependiendo del tipo de inhibidor(es) empleado(s), la concentración en la solución de absorción varía normalmente desde unas pocas ppm hasta aproximadamente un 1 a aproximadamente un 10 por ciento en peso. Normalmente se añade un exceso (por ejemplo, al menos aproximadamente 1.000 ppm) ya que los inhibidores se consumirán gradualmente por oxidación. El ácido ascórbico y la hidroquinona son particularmente eficaces para inhibir la oxidación en una solución de absorción de malato de sodio. Se supone que el EDTA será eficaz como inhibidor de oxidación cuando haya metales presentes en la solución de absorción.

El aumento de la acidez en la solución de absorción tiene el efecto de aumentar la eficiencia de separación de dióxido de azufre. Por lo tanto, dejar una pequeña concentración de dióxido de azufre o sal de sulfato disueltos en la solución de absorción conduce a una mayor eficiencia en el separador. Por ejemplo, una pequeña concentración de sulfato de sodio y/o ácido sulfuroso en el separador hace que la regeneración de la solución absorbente consuma menos energía. De acuerdo con una realización de la invención, la concentración de sal de sulfato se controla en un nivel de aproximadamente un 0,5 a aproximadamente un 11 por ciento en peso, preferiblemente de aproximadamente un 3 a aproximadamente un 11 por ciento en peso, en la solución de absorción, y se deja una pequeña fracción de dióxido de azufre en la solución de absorción acuosa regenerada, con lo que la solución es ligeramente más ácida y, en consecuencia, la desorción de dióxido de azufre consume menos energía.

Recuperación de dióxido de azufre/integración de energía

Tal como se ha señalado más arriba, el vapor es el agente de separación preferente para retirar el dióxido de azufre relativamente no condensable absorbido en la solución enriquecida con dióxido de azufre, aunque durante la regeneración del disolvente se pueden emplear otros componentes tales como aire o gas de escape limpio. Se puede suministrar vapor recalentando la solución enriquecida con dióxido de azufre en un recalentador de separador y/o inyectando vapor vivo en la base de una columna de separación. El vapor proporciona la energía necesaria para calentar la solución enriquecida con dióxido de azufre con el fin de desorber el dióxido de azufre disuelto y sirve como diluyente para los gases desorbidos, lo que aumenta la fuerza motriz para la desorción y barre el dióxido de azufre desorbido de la torre de separación. El vapor se separa fácilmente del gas de separador enriquecido con dióxido de azufre mediante condensación en un condensador de cabeza. Sin embargo, dicha separación del vapor de separación es un derroche, ya que implica condensar el vapor de agua y perder calor latente concomitante al medio de enfriamiento del condensador (por ejemplo agua de enfriamiento) y se ha de suministrar energía externa para generar vapor adicional. Por consiguiente, es importante reducir en la mayor medida posible los consumos de energía de la operación de separación.

La eficiencia energética de una operación de separación se puede mejorar mediante el uso de bombas de calor para extraer energía del gas de separador enriquecido con dióxido de azufre a la temperatura de condensación y devolverlo al proceso en el recalentador. La eficiencia energética de una operación de separación también se puede mejorar mediante el uso de una técnica de compresión de vapor en la que el gas de separador enriquecido con dióxido de azufre se comprime mecánicamente y a continuación se condensa con recuperación del calor latente para usarlo en el recalentamiento de la solución de absorción separada. El uso de bombas de calor y técnicas de compresión de vapor para reducir los consumos de energía de la operación de separación se describe en la patente de EE. UU. nº 4,444,571 (Matson) y la patente de EE. UU. nº 4,181,506 (Bengtsson).

Si bien un sistema de bomba de calor puede reducir potencialmente los consumos de energía del separador de dióxido de azufre, estos sistemas son económicamente viables cuando la diferencia de temperatura entre la solución de absorción de dióxido de azufre regenerada calentada en el recalentador y el condensado acuoso del condensador de cabeza no es mayor de aproximadamente 20°C. A medida que esta diferencia de temperatura disminuye, los sistemas de bomba de calor adquieren aún más atractivo para proporcionar ahorros de energía.

Se ha ideado un separador de dióxido de azufre integrado y un sistema de bomba de calor capaces de proporcionar una mejor eficiencia energética. En el sistema integrado, la condensación del vapor de separación a partir del gas de separador enriquecido con dióxido de azufre se divide entre un condensador de cabeza de alta temperatura y un condensador posterior que funciona a una temperatura más baja. En el condensador de alta temperatura se condensa la mayor parte del vapor de agua (y se elimina la mayor parte del calor latente), lo que representa la parte principal del calor de condensación. Para mejorar la eficiencia energética del sistema de bomba de calor, la temperatura del condensado no debe ser mayor de aproximadamente 20°C más bajo que la temperatura en el recalentador del separador. Preferiblemente, en el condensador de cabeza de alta temperatura se elimina más de aproximadamente un 50% del calor latente sin disminuir la temperatura del condensado menos de aproximadamente 20°C con respecto a la temperatura en el recalentador. Preferiblemente, la diferencia entre la temperatura del condensado producido en el condensador de alta temperatura y la temperatura del recalentador no es mayor de aproximadamente 15°C, de forma aún más preferible no es mayor de aproximadamente 10°C. A continuación, el efluente gaseoso del condensador de cabeza de alta temperatura que comprende dióxido de azufre y gas de vapor de agua se enfría a una temperatura normalmente inferior a aproximadamente 70°C utilizando agua de enfriamiento u otra fuente de enfriamiento, con lo que el agua restante se condensa. En comparación con estrategias convencionales (sin dividir la condensación), la diferencia de temperatura entre el condensado y el recalentador se puede mantener en un nivel suficientemente bajo para permitir un funcionamiento eficiente del sistema de bomba de calor.

En la Figura 1 se muestran el separador integrado de dióxido de azufre y el sistema de bomba de calor con condensación dividida para recuperar dióxido de azufre de una solución acuosa de absorción enriquecida con dióxido de azufre. Tal como se ha descrito más arriba, la solución **16** enriquecida con dióxido de azufre se calienta en un separador **20** de dióxido de azufre para desorber dióxido de azufre y producir una solución **14** de absorción acuosa regenerada y un gas **23** de separador o de cabeza enriquecido con dióxido de azufre que comprende vapor de agua. El gas **23** de separador enriquecido con dióxido de azufre se enfría en el condensador **40** de cabeza de alta temperatura del separador **20** de dióxido de azufre para condensar una parte del vapor de agua contenido en el mismo y producir efluente gaseoso **42** de condensador de cabeza de alta temperatura que comprende dióxido de azufre y vapor de agua residual, y condensado acuoso **44** que comprende dióxido de azufre disuelto. Una parte de la solución **14** de absorción regenerada recogida en el colector de la torre **20** de separación se calienta en un recalentador **46** del separador **20** de dióxido de azufre.

Como se muestra en la Figura 1, un sistema integrado de bomba de calor que comprende un conjunto **48** de válvula de expansión/compresor está asociado con el condensador **40** de cabeza de alta temperatura y el recalentador **46**, comprendiendo el condensador **40** de cabeza de alta temperatura un evaporador (no mostrado) de sistema de bomba de calor en el que un refrigerante o fluido de trabajo se evapora tras la transferencia de calor desde el gas **23** de separador enriquecido con dióxido de azufre, y el recalentador **46** del separador **20** de dióxido de azufre comprende un condensador (no mostrado) de sistema de bomba de calor en el que el refrigerante o fluido de trabajo se condensa tras la transferencia de calor a la solución **14** de absorción regenerada. Tal como se ha indicado más arriba, el condensador **40** de cabeza de alta temperatura se opera para eliminar más de aproximadamente un 50% del calor latente mientras se mantiene una diferencia de temperatura de no más de aproximadamente 20°C entre el condensado **44** y el recalentador **46**. Una operación más eficiente del sistema de bomba de calor se logra manteniendo la diferencia entre el condensado **44** de alta temperatura y el recalentador **46** en no más de aproximadamente 15°C, o incluso más preferiblemente no más de aproximadamente 10°C (por ejemplo, la temperatura del condensado **44** es de aproximadamente 100°C y la temperatura del recalentador **46** es de aproximadamente 106°C).

El condensado acuoso **44** procedente del condensador **40** de cabeza de alta temperatura se suministra al separador de condensado o columna **50** de agua y se calienta (por ejemplo con vapor o un segundo recalentador (no mostrado), para desorber dióxido de azufre y producir el gas **53** de separador de condensado que comprende vapor de agua y dióxido de azufre desorbido del condensado acuoso **44**. El gas **53** de separador de condensado que sale de la parte superior de la columna **50** de separación de condensado se combina con el efluente gaseoso **42** del condensador de cabeza de alta temperatura y se enfría en el condensador **54** de baja temperatura (por ejemplo con agua de enfriamiento a 50°C) para condensar vapor de agua y producir una corriente **56** de dióxido de azufre recuperado que comprende dióxido de azufre obtenido en el condensado acuoso **44** y en el efluente gaseoso **42** del condensador de cabeza de alta temperatura. El efluente **58** de condensado separado empobrecido en dióxido de azufre sale del fondo de la columna **50** de separación de condensado y se puede combinar con la solución **14** de absorción regenerada y devolver al absorbedor **11** o suministrar a la base del separador **20**, u opcionalmente una parte se puede purgar del sistema.

El separador integrado de dióxido de azufre y el sistema de bomba de calor mostrados en la Figura 1 incluyen una columna **20** de separación independiente y una columna **50** de separación de condensado. Sin embargo, se ha de entender que la columna **20** de separación funciona como la sección de separación y la columna **50** de separación de condensado funciona como la sección de rectificación, de tal modo que las dos columnas podrían integrarse alternativamente en una sola columna en la que la solución **16** enriquecida con dióxido de azufre se suministra unas pocas bandejas por debajo del condensador **54** de baja temperatura.

De acuerdo con una realización alternativa de la presente invención se utiliza una técnica de compresión de vapor junto con la división de la condensación del vapor de separación del gas de separador enriquecido con dióxido de azufre entre el recalentador del separador de dióxido de azufre y un condensador posterior que funciona a una temperatura más baja. Esta realización de compresión de vapor también proporciona una mayor eficiencia energética, pero, en comparación con la realización de separador de dióxido de azufre y sistema de bomba de calor integrados que se muestra en la Figura 1, esta realización alternativa puede reducir el coste de capital al eliminar el condensador de cabeza de alta temperatura y el conjunto de válvula de expansión/compresor.

La realización en la que utiliza compresión de vapor y condensación dividida para recuperar dióxido de azufre de una solución acuosa de absorción enriquecida con dióxido de azufre se muestra en la Figura 2, en la que los números no descritos a continuación tienen el mismo significado que los números en la Figura 1. Tal como se ha descrito más arriba, la solución **16** enriquecida con dióxido de azufre se calienta en un separador **20** de dióxido de azufre para desorber el dióxido de azufre y producir solución **14** de absorción acuosa regenerada y gas **23** de cabeza o de separador enriquecido con dióxido de azufre que comprende vapor de agua. La presión del gas **23** de separador enriquecido con dióxido de azufre que sale del separador **20** se incrementa, por ejemplo, mediante compresión mecánica en el compresor **60**. Alternativamente, si se dispone de vapor a una presión más alta, se puede usar un eyector de vapor o dispositivo similar (no mostrado) para aumentar la presión del gas **23** de separador enriquecido con dióxido de azufre. Normalmente, el aumento de presión es de aproximadamente 45 kPa a aproximadamente 65 kPa. Además, normalmente es preferible que el separador **20** funcione a presiones más bajas (por ejemplo, bajo vacío) para aumentar la volatilidad relativa del dióxido de azufre con respecto al agua y mejorar la desorción (por ejemplo, se necesitan menos etapas teóricas para un reflujo dado). Además, las presiones más bajas conducen a temperaturas

más bajas en el sistema, lo que permite el uso de vapor a presión más baja para calentar la solución **16** enriquecida con dióxido de azufre. Sin embargo, el funcionamiento bajo vacío del separador **20** aumenta el diámetro del separador **20** y el coste de capital asociado. A modo de ejemplo, un funcionamiento del separador **20** bajo un ligero vacío (por ejemplo, -35 kPa) y un aumento moderado de la presión del gas **23** de separador enriquecido con dióxido de azufre que sale del separador **20** (por ejemplo, a aproximadamente 20 kPa) representará una estrategia económica. No obstante, el funcionamiento del separador **20** a presión atmosférica o por encima de la misma también puede ser una estrategia atractiva. La optimización económica puede determinar las condiciones operativas específicas.

El flujo presurizado de gas **61** que contiene dióxido de azufre se dirige al recalentador **46**, donde se condensa una parte sustancial del vapor y el calor latente se transfiere para calentar una parte de la solución **14** de absorción regenerada recogida en el colector de la torre **20** de separación. En el recalentador **46** se condensa la mayor parte del vapor de agua (y se elimina la mayor parte del calor latente), que representa la parte principal del calor de condensación. Preferiblemente, en el recalentador **46** se elimina más de aproximadamente un 50% del calor latente. El efluente gaseoso del recalentador **62**, que comprende dióxido de azufre y gas de vapor de agua residual, se retira del recalentador **46** y posteriormente se enfría a una temperatura normalmente inferior a aproximadamente 70°C utilizando agua de enfriamiento u otra fuente de enfriamiento, donde se condensa el agua restante. El condensado acuoso **64** que comprende dióxido de azufre disuelto procedente del recalentador **46** se suministra al separador de condensado o columna **50** de agua y se calienta (por ejemplo, con vapor o un recalentador, no mostrado) para desorber dióxido de azufre y producir gas **53** de separador de condensado que comprende vapor de agua y dióxido de azufre desorbido del condensado acuoso **64**. El gas **53** de separador de condensado que sale de la parte superior de la columna **50** de separación de condensado se combina con el efluente gaseoso **62** del recalentador y se enfría en el condensador **54** de baja temperatura (por ejemplo con agua de enfriamiento a 50°C) para condensar vapor de agua y producir una corriente **56** de dióxido de azufre recuperado que comprende dióxido de azufre obtenido en el condensado acuoso **64** y en el efluente gaseoso **62** del recalentador. El efluente **58** de condensado separado empobrecido en dióxido de azufre sale del fondo de la columna **50** de separación de condensado y se puede combinar con la solución **14** de absorción regenerada y devolver al absorbedor **11** o suministrar a la base del separador **20**, u opcionalmente una parte se puede purgar del sistema.

Retirada simultánea de dióxido de azufre y NO_x

La mayoría de los efluentes gaseosos que presentan dióxido de azufre también incluyen emisiones de NO_x. Con frecuencia, el NO_x está presente en concentraciones inferiores a las del dióxido de azufre. Por "NO_x" se entiende en la presente memoria uno o más óxidos de nitrógeno, tales como óxido nítrico (NO) y dióxido de nitrógeno (NO₂). El óxido nítrico reacciona lentamente con el oxígeno formando dióxido de nitrógeno. Las temperaturas más bajas favorecen mucho la oxidación del óxido nítrico en dióxido de nitrógeno, de modo que la velocidad de reacción aumenta a medida que disminuye la temperatura. A temperatura ambiente, la relación de NO a NO₂ se aproxima a uno. A temperaturas más altas, el óxido nítrico está presente en una proporción más alta.

Un aspecto adicional de la recuperación regenerativa de dióxido de azufre de acuerdo con otra realización de la presente invención consiste en la retirada simultánea de dióxido de azufre y NO_x de un efluente gaseoso que contiene dióxido de azufre y que comprende NO_x. El ácido ascórbico aumenta la absorción de cualquier dióxido de nitrógeno en la solución de absorción. Se cree que el malato de sodio también aumentará la absorción de NO₂ de un modo análogo a la absorción de dióxido de azufre. La adición de metales como Fe⁺² o Co⁺² en presencia de un ácido quelante polibásico (por ejemplo EDTA) conduce a la formación de un complejo metálico que es particularmente eficaz en la absorción de óxido nítrico. El ácido ascórbico, el ácido málico y el metal activo se pueden añadir según sea necesario a la solución de absorción de malato de sodio regenerada introducida en el absorbedor. Una vez que el dióxido de nitrógeno y el óxido nítrico han sido absorbidos en la solución de absorción, se deja un tiempo de residencia suficiente para permitir la oxidación de bisulfito a sulfato y la reducción de óxido nítrico y dióxido de nitrógeno a nitrógeno. Seleccionando las concentraciones apropiadas de ácido ascórbico, agente quelante de metales y metal activo y permitiendo que tenga lugar la reacción, el procedimiento de la presente invención se puede configurar para retirar óxido nítrico y dióxido de nitrógeno.

La Figura 1 muestra un diagrama de procedimiento potencial para la retirada simultánea de dióxido de azufre y la reacción de NO_x con formación de nitrógeno y sulfato de sodio. En particular, el reactor **15** de NO_x recibe al menos una parte de la solución **16** enriquecida con dióxido de azufre que comprende malato de sodio, ácido ascórbico y un complejo de metal o de quelato de metales o que comprende un agente quelante y un catión metálico. Los agentes quelantes adecuados incluyen ácido etilendiaminotetracarboxílico (por ejemplo EDTA) u otro ácido polibásico. El reactor **15** proporciona un tiempo de residencia suficiente para la reducción de óxido nítrico y dióxido de nitrógeno a nitrógeno. Cualquier sulfato formado se retira en el cristalizador **36**. Esta estrategia es particularmente atractiva, ya que permite la eliminación simultánea de dos contaminantes del aire utilizando un solo sistema.

La corriente **56** de dióxido de azufre recuperada se puede utilizar para preparar azufre elemental mediante el procedimiento Claus o se puede enfriar adicionalmente para condensar dióxido de azufre en forma de un producto líquido. Por ejemplo, el efluente gaseoso que contiene dióxido de azufre puede comprender el efluente gaseoso del incinerador de una planta Claus y la corriente de dióxido de azufre recuperada se puede reciclar a la entrada del incinerador Claus. Alternativamente, el dióxido de azufre recuperado se puede suministrar a una planta de ácido sulfúrico de contacto de tal modo que el dióxido de azufre contenido en el gas de separador se recupere finalmente

5 como ácido sulfúrico concentrado y/u óleum. El procedimiento de la presente invención es particularmente útil para alterar la composición de un efluente gaseoso relativamente débil en dióxido de azufre (por ejemplo, de aproximadamente un 0,01 a aproximadamente un 5 por ciento en volumen) y tiene una relación molar de H₂O/SO₂ mayor que la relación molar de H₂O/SO₃ en el producto ácido deseado para proporcionar un gas enriquecido con dióxido de azufre con una composición adecuada para la conversión final en ácido sulfúrico concentrado y/u óleum en una planta de ácido sulfúrico de contacto.

Ejemplos

10 Los siguientes ejemplos tienen simplemente el objetivo de ilustrar y explicar adicionalmente la presente invención. Los ejemplos, por lo tanto, no han de ser considerados como limitativos del alcance de la invención o del modo en que ésta puede ser llevada a la práctica.

Ejemplo 1 - Experimentos en absorbedor discontinuo

15 Los siguientes experimentos se realizaron en un absorbedor discontinuo, en el que un gas que contenía dióxido de azufre se introdujo a través de un burbujeador por debajo del nivel del líquido en un recipiente que contenía una solución de absorción acuosa que comprendía varias sales de ácido carboxílico poliprótico y se controló la composición del gas de escape. En la figura 3 se muestra un esquema del aparato experimental.

20 El gas de entrada **101** que contenía dióxido de azufre y que había de ser tratado comprendía nitrógeno saturado con vapor de agua y una concentración controlada de dióxido de azufre. Durante el experimento se controlaron las temperaturas (T) y la presión (P) y se tomaron muestras de gas (S) en diferentes momentos durante el experimento. **T₁** y **P₁** son sensores de temperatura y presión del gas de entrada **101**. **S₁** es un punto de muestreo para el gas de entrada **101**. **T₂** es un sensor de temperatura del líquido en el recipiente. **T₃** es un sensor de temperatura del gas de escape **102**.

En estos experimentos y otros experimentos presentados en los ejemplos más abajo, las concentraciones de gas se midieron por cromatografía de gases y las concentraciones de líquido se calcularon por balance de material.

25 El gráfico de la Figura 4 muestra resultados seleccionados de los experimentos en absorbedor discontinuo en diversas condiciones para soluciones de absorción que comprenden malato de sodio (Na Mal) y citrato de sodio (Na Cit). Estos resultados se expresan como la relación molar de dióxido de azufre absorbido por mol de sal de ácido carboxílico en función de la concentración de dióxido de azufre en la fase gaseosa. Las temperaturas para estos experimentos discontinuos estaban dentro del intervalo de 25°C a 100°C, como se muestra en la Figura 4 según la leyenda. Todos los experimentos se llevaron a cabo a presión atmosférica. Estos experimentos se acercan a las concentraciones de equilibrio y, en algunos casos, los resultados mostrados en el gráfico también incluyen datos de equilibrio (indicados como Eq. en la leyenda). Para los datos de equilibrio, las composiciones del gas y el líquido se diluyeron con un exceso de cáustico para mantener el dióxido de azufre en solución.

En la Tabla 2 se proporcionan resultados adicionales con respecto a los datos de equilibrio para sales.

Tabla 2. Datos de carga de equilibrio para sales metálicas

Sal metálica	Capacidad de carga (fracción)	Temperatura (°C)	SO ₂ , ppm
Na Mal	0,1694	50	406,6
Na Mal	0,1416	100	2.169,06
K Cit	0,2668	100	1.162,54
K Cit	0,2754	50	105,94
Na Suc	0,2053	100	1.387,3
Na Suc	0,1045	50	137,54
Na Pha	0,7250	100	11.303,83
Na Pha	0,6530	50	1.115,92

Na = sodio; K = potasio; Mal = malato; Cit = citrato; Suc = succinato; Pha = ftalato.

35 El contenido total de azufre se determinó utilizando la norma ASTM D1552, "Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products (High-Temperature Method)", DOI: 10.1520/D1552-08, disponible en ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org.

Un buen sistema de absorción es aquel que muestra una buena dependencia de la solubilidad o la carga en función de la temperatura.

Ejemplo 2 - Experimentos en columna de absorción

En los siguientes experimentos, un gas que comprendía nitrógeno y oxígeno saturado con agua y que contenía dióxido de azufre se puso en contacto con una solución de absorción en una columna de absorción a contracorriente.

5 En la Figura 5 se muestra un esquema del aparato experimental. En la columna **202** de absorción se introdujo solución **201** de absorción fresca. La columna **202** de absorción a contracorriente estaba equipada con 1,92 metros (75,5 pulgadas) de empaquetadura estructurada y se hizo funcionar a una temperatura de 33,4°C y a presión atmosférica (1 atm = 101,3 kPa). El gas de entrada **203** se introdujo en el fondo de la columna **202** de absorción. El gas de escape **204** se retiró de la parte superior de la columna **202** de absorción. Las composiciones del gas de entrada **203** y el gas de escape **204** se controlaron y están indicadas en la Tabla 3. La solución **201** de absorción fresca comprendía una solución acuosa de malato de sodio y ácido ascórbico como inhibidor de la oxidación. En los experimentos se pudieron tomar muestras de gas a lo largo de la columna **202** de absorción a través de varios puertos de muestreo (no mostrados), para seguir la disminución de la concentración de dióxido de azufre a lo largo de toda la columna. La solución **205** de absorción enriquecida con dióxido de azufre se retiró del fondo de la columna **202** de absorción. La fase líquida presentaba una pequeña concentración de dióxido de azufre, lo que refleja una separación parcial durante la regeneración de la solución **205** de absorción enriquecida con dióxido de azufre.

Tabla 3. Experimentos en columna de absorción

Componente de gas de entrada	Conc., % en moles	
Agua	1,20	
N ₂	90,84	
O ₂	6,00	
SO ₂	1,96	
TOTAL	100,00	
Caudal de gas, litros/hora	2.632	
Caudal de gas, pies ³ /hora	93	
Absorción de líquido entrada	Conc., % en moles	Conc., % en masa
Agua	90,21	69,60
Ácido málico	3,10	17,80
NaOH	6,20	10,62
SO ₂	0,36	0,99
Ácido ascórbico	0,13	0,99
TOTAL	100,00	100,00
Caudal de líquido, g/h	4.395	
Gas de salida		
Concentración de SO ₂	39	
Retirada de SO ₂ , %	99,80	
Absorción de líquido salida	Conc., % en masa	
SO ₂ en líquido	4,41	

Los resultados de este experimento muestran una retirada de un 99,8% del dióxido de azufre del gas de entrada. La concentración de dióxido de azufre disminuyó de un 2% en moles a 39 ppm después del tratamiento. La concentración de dióxido de azufre en el líquido de salida era de aproximadamente un 4,4% en peso.

Ejemplo 3 - Experimentos en separador

En los siguientes experimentos, una solución de absorción enriquecida con dióxido de azufre se sometió a separación para retirar el dióxido de azufre calentando la solución.

5 En la Figura 6 se muestra un esquema del aparato experimental. El depósito de alimentación **301** contiene una solución **302** de absorción enriquecida con dióxido de azufre recogida durante los experimentos de absorción. La solución **302** de absorción comprendía una solución acuosa que contenía un 24% de malato de sodio y 3,7% en peso de dióxido de azufre en peso. La solución **302** de absorción se suministró controlada mediante una bureta **303** a la columna **306** de separación a una velocidad de 47,2 gramos/minuto utilizando una primera bomba **304** de desplazamiento positivo. La solución **302** de absorción se bombeó a través de la primera bomba **304** y se precalentó en un baño caliente **305** y se suministró a la columna **306** de separación consistente en 35 bandejas. La parte superior **307** de la columna **306** de separación contenía 25 bandejas (etapas) y la parte inferior **308** de la columna **306** de separación contenía 10 bandejas (etapas).

15 La columna **306** de separación se hizo funcionar a presión atmosférica (1 atm = 101,3 kPa) y se colocó por encima de la caldera **309**. La temperatura de la caldera **309** y de la cabeza **310** de producto se mantuvo a 105°C y 100,2°C, respectivamente. La cabeza **310** de producto comprendía líquido y gas con un caudal de líquido de 22,1 gramos/minuto de una solución acuosa que contenía un 3% en peso de dióxido de azufre y un caudal de gas de 1,45 g/minuto de una mezcla que contenía un 43% de dióxido de azufre y un 57% de agua. Se midieron la temperatura y la presión y se tomaron muestras en varios puntos de muestreo (no mostrados). La cabeza **310** de producto se condensó en el condensador **311**, que estaba conectado a un vacío **312**. El gas de escape (no mostrado) se sometió a depuración y captura. El producto líquido se recogió en el recipiente **313** para almacenarlo o reciclarlo a través de la válvula **314**.

20 El agua procedente del depósito **315** de agua, que es el agente de separación, se suministró a la caldera **309** de la columna **306** de separación a través de las bombas **316** y **317** a una velocidad de 24,5 gramos/minuto, controlada mediante buretas **318** y **319**. El agua se calentó en el intercambiador de calor **320** utilizando cinta de calentamiento. La solución **321** de absorción tratada se retiró de la caldera **309** a una velocidad de 48,2 gramos/minuto con una concentración residual de un 0,93% en peso de dióxido de azufre a través del enfriador **322** y la bomba **323**, al depósito **324** de recogida de solución de absorción. Esto representaba una recuperación de un 74% del dióxido de azufre suministrado a la columna. Los resultados se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Experimentos en separador

Alimentación del separador

Caudal de alimentación, g/minuto	47,2
Concentración de SO ₂ en la alimentación, % en peso	3,7
Malato de sodio, % en peso	24,1
Agua, % en peso	72,2

Ajuste de líquido de cabeza

Ajuste de cabeza, g/minuto	22,1
Concentración de SO ₂ , % en peso	3,0

Suministro de agua a la caldera

Suministro de agua a la caldera, g/minuto	24,5
---	------

Caudal de ajuste de líquido desde la caldera

Caudal de ajuste de líquido desde la caldera, g/minuto	48,2
Concentración de base, % en peso de SO ₂	0,93
Malato de sodio, % en peso	24,8
Agua, % en peso	74,3

Caudal de gas

Caudal de gas, g/minuto	1,45
Caudal de SO ₂ , g/minuto	0,63
Caudal de agua, g/minuto	0,82
Concentración de SO ₂ , % en peso	43
Recuperación de SO ₂ , %	74
Temperatura de base, °C	105,0
Temperatura de cabeza, °C	100,2

Ejemplo 4 - Experimentos de cristalización

5 Los siguientes experimentos se llevaron a cabo en un cristalizador discontinuo utilizado para reducir la concentración de sulfato de sodio formado por oxidación en una solución de absorción acuosa que comprendía malato de sodio. El agua se retiró de la caldera de un cristalizador por evaporación, bien bajo vacío (4,4 psia, 0,3 atm, 30,3 kPa) a 75°C, bien a presión atmosférica (14,7 psia, 1 atm, 101,3 kPa) a 106°C. Los sólidos se separaron (después de la evaporación y cristalización) del líquido usando un filtro centrífugo. La composición inicial de la solución de absorción acuosa y las condiciones de cristalización se exponen en la Tabla 5.

Tabla 5. Experimentos de cristalización

Componente de alimentación	Vacío conc., % en peso	1 atm pres. cone., % en peso
Sulfato de sodio	7	7
Malato de sodio	25	25
Agua	68	68
Temperatura de cristalizador, °C	75	104-109
Presión final de cristalizador, kPa	4,4	14,7
Temperatura de cristalización inicial (ICT), °C	75	106
Alimentación total cargada, gramos	755,0	720,3
Sulfato de sodio, gramos	52,9	50,4
Malato de sodio, gramos	188,8	180,1
Agua, gramos	513,3	489,8
% de agua retirada con la ICT, %	36	36
Concentración de malato con la ICT, %	33	33
Total de agua evaporada, gramos	330,2	323,1
% de agua evaporada	64	66
Sulfato recuperado, gramos	36,9	36,7
% de sulfato recuperado	72	73
Contenido de malato de la torta final, gramos	1,3	1,0
% de malato (pérdida con sulfato)	0,7	0,6

En el experimento en vacío se retiró aproximadamente un 64% del agua y en el experimento atmosférico se retiró aproximadamente un 66% del agua. Se retiró aproximadamente un 72% del sulfato de sodio anhidro de la solución de absorción original, y con el sulfato de sodio retirado se perdió menos de un 1% del malato de sodio.

Ejemplo 5 - Experimentos en absorbedor y separador continuos

- 5 En los siguientes experimentos, un gas que contenía dióxido de azufre se introdujo en una columna de absorción y se puso en contacto con una solución de absorción acuosa que comprendía malato de sodio y ácido ascórbico como un inhibidor de la oxidación para producir un gas de escape del que se había retirado el dióxido de azufre y una solución de absorción enriquecida con dióxido de azufre, que después se regeneraba continuamente en un separador y se devolvía a la columna de absorción.
- 10 En las Figuras 7a y 7b se muestra un esquema del sistema de absorbedor y separador continuos utilizado en este ejemplo. La figura 7a muestra el funcionamiento del sistema y la configuración y las conexiones entre el absorbedor hacia arriba a través del absorbedor. El sistema continúa en la Figura 7b después del absorbente hasta el separador, estando la figura separada por motivos de claridad. La solución de absorción se utilizó para retirar dióxido de azufre del gas de entrada y después se regeneró en el separador. Cada componente designado "P" es un manómetro utilizado para controlar la presión en el sistema.

15 Tanto el absorbedor **562** como el separador **602** se hicieron funcionar a presión atmosférica (1 atm, 101,3 kPa). El gas nitrógeno **501** (que contenía aproximadamente un 8% de oxígeno) se llevó desde el depósito **500** de nitrógeno a través del compresor **502** y el controlador **503** de flujo másico y después se precalentó mediante el intercambiador de calor **504** conectado al baño **505** de agua caliente, y se suministró al saturador **506** de agua a través de la entrada **507** de gas nitrógeno, protegido por la válvula **508** de acción directa. El agua **521** se suministró controlada mediante una bureta **522** desde el depósito **520** de agua a través de la bomba **523** al intercambiador de calor **524**, que está conectado al baño **525** de agua caliente a través de la entrada **526** hasta la parte superior del saturador **506** de agua. El gas nitrógeno **501** se satura con agua **521** en el saturador **506** de agua para proporcionar gas nitrógeno **527** saturado de agua.

20 El agua se puede reciclar desde el fondo del saturador **506** de agua a través de la válvula **528** y la bomba **529** de vuelta al depósito **520** de agua. Alternativamente, el agua se puede recircular hasta el saturador de agua a través del conducto **530**. Otra alternativa más consiste en retirar agua del sistema a través de la válvula **531** y el drenaje **532**.

25 El gas **541** de dióxido de azufre se llevó desde el depósito **540** de dióxido de azufre a través del compresor **542** y el controlador **543** de flujo másico para combinarlo con el gas nitrógeno **527** saturado de agua, y se mezcló en el mezclador estático **544** para alcanzar la concentración deseada de dióxido de azufre en el gas de entrada **545** de absorbedor que contenía dióxido de azufre.

30 La solución **551** de absorción de malato de sodio/agua se suministró desde el tanque de alimentación **550** de malato de sodio/agua, controlada mediante bureta **552**, al intercambiador de calor **553**, que estaba conectado al baño **525** de agua caliente, y después a través de la bomba **554** y la válvula **555**, a través de la entrada **556** de solución hasta la parte superior de la columna **562** de absorción.

35 El gas **545** que contenía dióxido de azufre se llevó a través de la entrada **546** de gas y se puso en contacto a contracorriente con la solución **551** de absorción, que se suministró a través de la entrada **556** de solución a la columna **562** de absorción equipada con 1,92 metros (75,5 pulgadas) de empaquetadura estructurada y se mantuvo a una temperatura constante de 30°C utilizando una caja calentada (no mostrada). La temperatura se midió a lo largo de la columna **562** de absorción y se pudieron recoger muestras a lo largo de la columna **562** de absorción para controlar la concentración de dióxido de azufre (no mostrada).

40 El caudal del gas **545** que contenía dióxido de azufre a la columna **562** de absorción era de 24,3 g/min. Este caudal era suficiente para tratar el flujo de gas de 6,311 litros estándar por hora (l/h) y para reducir la concentración de dióxido de azufre en el gas **545** que contenía dióxido de azufre (gas de entrada) de 2.600 ppm a aproximadamente 8,5 ppm en el gas de escape **584**. La solución de absorción retiró un 99,5% del dióxido de azufre en el gas de entrada.

45 La solución **565** de absorción enriquecida con dióxido de azufre que contiene el dióxido de azufre absorbido puede circular de vuelta a la columna **562** de absorción a través del conducto **566** o a través de la válvula **567** al depósito **568** de recogida o al depósito **570** de alimentación. La solución **565** se puede almacenar en un recipiente de recogida para solución **569** de sal orgánica rica en SO₂. La columna **562** de absorción funciona usando vacío **589**. El vacío **589** se puede utilizar para controlar la retirada de gas de escape **584** de la columna **562** de absorción a través de la válvula **585** hasta el condensador **586** y el enfriador **587** de líquidos.

50 El dióxido de azufre en la solución **565** de absorción enriquecida se retiró y la solución se regeneró en un separador **602** equipado con 45 bandejas de tamiz. La solución **565** de absorción enriquecida con dióxido de azufre que contenía el dióxido de azufre absorbido se suministró al depósito **600** de alimentación y se recogió en el mismo, después se precalentó y se llevó a la parte superior de la columna **602** de separación. La solución **565** de absorción enriquecida con dióxido de azufre se suministró, controlada mediante bureta **603**, desde el depósito de alimentación a la bomba **604** para calentarla mediante el baño **605** de agua caliente. La solución **609** de absorción calentada se suministró a la

columna **602** de separación, que tenía una cabeza **606** divisora superior, una sección **607** de alimentación intermedia y una sección **608** de bandeja inferior que presentaba 20 bandejas (etapas).

5 La columna **602** de separación se dispuso sobre la caldera **610**. La cabeza **611** de producto comprendía líquido y gas. Se midieron la temperatura y la presión y se tomaron muestras en diversos puntos de muestreo (no mostrados). La cabeza **611** de producto se condensó en el condensador **612**, que se conectó a vacío **613**. El gas de escape **614** pasó a través de la captura **615** de peróxido de hidrógeno/hielo. El producto líquido **616** se recogió en el recipiente **617** para almacenarlo o reciclarlo a través de la válvula **618**.

10 El agua procedente del depósito **624** de agua, que es el agente de separación, se llevó, controlada mediante bureta **628**, a la caldera **609** de la columna **602** de separación a través de la bomba **626** para mantener la concentración de agua en toda la columna **602**. El agua se calentó utilizando un intercambiador de calor **630** con cinta de calentamiento. Una parte de la solución **631** de absorción de dióxido de azufre se retiró de la caldera **609** a través del condensador **632** y la bomba **633** a través de la válvula **635** hasta el depósito **634** de recogida de solución de absorción. Alternativamente, una parte de la solución **631** de absorción de dióxido de azufre se podría transferir a través de la bomba **633** y la válvula **635** al tanque **550** de alimentación de malato de sodio/agua.

15 La columna **602** de separación y la caldera **609** se hicieron funcionar de tal modo que la temperatura en la base de la columna **602** de separación era de 106,4°C y en la parte superior de la columna **602** de separación era de 100,2°C.

20 La corriente **614** de gas de escape y el producto líquido **616** se retiraron de la parte superior de la columna **602** de separación. La corriente **614** de gas tenía una concentración de dióxido de azufre de aproximadamente un 62% y el producto líquido **616** tenía una concentración de dióxido de azufre de un 0,93% en peso. La parte de la solución **631** de absorción de dióxido de azufre que contenía un 0,53% en peso de dióxido de azufre se retiró de la caldera **610** y a continuación se suministró a la columna **562** de absorción.

El horno **703** con quemador **701** y conducto **702** incluye componentes desde los intercambiadores de calor antes del saturador **506** de agua hasta la salida del absorbedor **562**, tal como se muestra mediante el contorno de puntos.

Las condiciones experimentales y los resultados de estos experimentos se presentan en la Tabla 6.

25 Tabla 6. Experimentos en absorbedor y separador continuos

Componente de gas de entrada	Conc., % en moles	
Agua	1,20	
N ₂	90,47	
O ₂	8,07	
SO ₂	0,26	
TOTAL	100,00	
Caudal de gas, litros/hora	6.311	
Caudal de gas, pies ³ /hora	223	
Absorción de líquido entrada	Conc., % en moles	Conc., % en masa
Agua	89,31	71,47
Malato	3,50	20,48
Na ⁺	7,00	7,15
SO ₂	0,19	0,53
Ácido ascórbico	0,002	0,008
TOTAL	100,00	100,00
Caudal de líquido, g/h	1.457	
Gas de salida		
Concentración de SO ₂	8,5	
Retirada de SO ₂ , %	99,7	

	Conc., % en masa
Absorción de líquido salida	
SO ₂ en líquido	3,68
Alimentación de separador	
Caudal de alimentación, g/minuto	24,3
Concentración de SO ₂ en alimentación, % en peso	3,68
Malato de sodio, % en peso	27,99
Agua, % en peso	71,47
Ajuste de líquido de cabeza	
Ajuste de cabeza, g/minuto	20,4
Concentración de SO ₂ , % en peso	0,93
Suministro de agua a la caldera	
Suministro de agua a la caldera, g/minuto	25
Caudal de ajuste de líquido desde la caldera	
Caudal de ajuste de líquido desde la caldera, g/minuto	27,4
Concentración de base, % en peso de SO ₂	0,53%
Malato de sodio, % en peso	24,80%
Agua, % en peso	74,30%
Caudal de gas	
Caudal de gas, g/minuto	1,5
Caudal de SO ₂ , g/minuto	0,902
Caudal de agua, g/minuto	0,553
Concentración de SO ₂ , % en peso	62%
Recuperación de SO ₂ , %	84%

La concentración de dióxido de azufre en la solución de absorción disminuyó de un 3,68% en peso a un 0,53% en peso, lo que representa una recuperación de un 84% de dióxido de azufre en el separador.

En vista de lo anterior, se observará que se logran los diversos objetos de la invención y se obtienen otros resultados ventajosos.

5 Como se pueden realizar diversos cambios en los procedimientos anteriores sin salir del alcance de la invención, está previsto que toda la materia incluida en la descripción anterior y mostrada en las figuras adjuntas se interprete como ilustrativa y no en un sentido limitativo.

10 Cuando se introducen elementos de la presente invención o de la o las realizaciones preferentes de la misma, los artículos "un", "una", "el", "la", "dicho" y "dicha" quieren decir que hay uno o más de los elementos. Las expresiones "que comprende", "que incluye" y "que tiene" pretenden ser inclusivas y significan que puede haber elementos adicionales además de los elementos enumerados.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para retirar y recuperar selectivamente dióxido de azufre de un efluente gaseoso que contiene dióxido de azufre, comprendiendo el procedimiento:

5 poner en contacto el efluente gaseoso con una solución de absorción acuosa tamponada en un absorbedor de dióxido de azufre, absorbiendo así el dióxido de azufre del efluente gaseoso en la solución de absorción y produciendo un gas de escape del que se ha retirado el dióxido de azufre y una solución de absorción enriquecida con dióxido de azufre;

calentar la solución de absorción enriquecida con dióxido de azufre en un separador de dióxido de azufre para desorber el dióxido de azufre y de este modo producir una solución de absorción de dióxido de azufre regenerada y un gas de separador enriquecido con dióxido de azufre; y

10 reintroducir la solución de absorción de dióxido de azufre regenerada en el absorbedor de dióxido de azufre,

caracterizado por que la solución de absorción acuosa tamponada comprende malato de sodio en el que el grupo carboxílico con un pKa de 3,4 está completamente neutralizado y el grupo carboxílico con un pKa de 5,11 a 25°C está neutralizado dentro de un 20% del punto de equivalencia.

15 2. El procedimiento de la reivindicación 1, que además comprende recuperar dióxido de azufre de la solución acuosa de absorción enriquecida con dióxido de azufre, en donde

inmediatamente después de la etapa de calentamiento de la solución de absorción enriquecida con dióxido de azufre en el separador de dióxido de azufre produciendo una solución de absorción de dióxido de azufre regenerada y un gas de separador enriquecido con dióxido de azufre que comprende vapor de agua, y antes de reintroducir la solución de absorción de dióxido de azufre regenerada en el absorbedor de dióxido de azufre, el procedimiento comprende además

enfriar el gas de separador enriquecido con dióxido de azufre en un condensador de cabeza de alta temperatura del separador de dióxido de azufre para condensar vapor de agua y producir un efluente gaseoso de condensador de cabeza de alta temperatura que comprende dióxido de azufre y vapor de agua y un condensado acuoso que comprende dióxido de azufre;

25 calentar la solución de absorción de dióxido de azufre regenerada en un recalentador del separador de dióxido de azufre, comprendiendo el condensador de cabeza de alta temperatura un evaporador del sistema de bomba de calor en el que se evapora un refrigerante tras la transferencia de calor desde el gas de separador enriquecido con dióxido de azufre, y comprendiendo el recalentador del separador de dióxido de azufre un condensador del sistema de bomba de calor en el que el refrigerante se condensa tras la transferencia de calor a la solución de absorción de dióxido de azufre regenerada, y calentándose la solución de absorción de dióxido de azufre regenerada a una temperatura no superior a aproximadamente 20°C en exceso con respecto a la temperatura del condensado acuoso;

30 calentar el condensado acuoso procedente del condensador de cabeza de alta temperatura en un separador de condensado para desorber dióxido de azufre y producir un gas de separador de condensado que comprende vapor de agua y dióxido de azufre desorbido del condensado acuoso; y

35 enfriar el gas de separador de condensado y el efluente gaseoso del condensador de cabeza de alta temperatura en un condensador de baja temperatura para condensar vapor de agua y producir una corriente de dióxido de azufre recuperada, que comprende dióxido de azufre obtenido en el condensado acuoso y en el efluente gaseoso del condensador de cabeza de alta temperatura, y un efluente condensado separado empobrecido en dióxido de azufre.

40 3. El procedimiento de la reivindicación 1, que además comprende recuperar dióxido de azufre de la solución acuosa de absorción enriquecida con dióxido de azufre, en donde

inmediatamente después del paso de calentamiento de la solución de absorción enriquecida con dióxido de azufre en el separador de dióxido de azufre produciendo una solución de absorción de dióxido de azufre regenerada y un gas de separador enriquecido con dióxido de azufre que comprende vapor de agua, y antes de reintroducir la solución de absorción de dióxido de azufre regenerada en el absorbedor de dióxido de azufre, el procedimiento comprende además:

aumentar la presión del gas de separador enriquecido con dióxido de azufre;

50 enfriar el gas de separador enriquecido con dióxido de azufre presurizado mediante transferencia de calor a la solución de absorción de dióxido de azufre regenerada en un recalentador del separador de dióxido de azufre para condensar vapor de agua y producir un efluente gaseoso del recalentador que comprende dióxido de azufre y vapor de agua y un condensado acuoso que comprende dióxido de azufre;

calentar el condensado acuoso procedente del recalentador en un separador de condensado para desorber dióxido de azufre y producir un gas de separador de condensado que comprende vapor de agua y dióxido de azufre desorbido del condensado acuoso; y

enfriar el gas de separador de condensado y el efluente gaseoso de recalentador en un condensador de baja temperatura para condensar vapor de agua y producir una corriente de dióxido de azufre recuperada, que comprende dióxido de azufre obtenido en el condensado acuoso y en el efluente gaseoso del recalentador, y un efluente de condensado separado empobrecido en dióxido de azufre.

- 5 4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la solución de absorción enriquecida con dióxido de azufre se calienta transfiriendo calor desde el efluente gaseoso y/o la solución de absorción de dióxido de azufre regenerada sin la adición de calor externo.
5. El procedimiento según la reivindicación 4, en el que la temperatura del efluente gaseoso no se reduce a menos de 50°C.
- 10 6. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la solución de absorción enriquecida con dióxido de azufre se calienta transfiriendo calor desde el efluente gaseoso y/o la solución de absorción de dióxido de azufre regenerada, y la diferencia de temperatura entre la solución de absorción de dióxido de azufre introducida en el separador y la solución de absorción regenerada es inferior a 40°C.
- 15 7. El procedimiento de la reivindicación 1, que además comprende, antes de reintroducir la solución de absorción de dióxido de azufre regenerada en el absorbedor de dióxido de azufre, tratar una corriente secundaria de la solución de absorción de dióxido de azufre regenerada, comprendiendo el procedimiento de tratamiento:
- desviar al menos una parte de la solución de absorción regenerada que sale del separador como una corriente secundaria;
- 20 evaporar agua de la corriente secundaria de la solución de absorción de dióxido de azufre regenerada a una temperatura de al menos aproximadamente 40°C para producir una solución de absorción concentrada sobresaturada en la sal de sulfato;
- precipitar cristales de sal de sulfato de la solución de absorción concentrada para formar una suspensión de cristalización que comprende cristales de sal de sulfato precipitados y un licor madre; y
- 25 separar los cristales de sal de sulfato del licor madre para formar una solución de absorción tratada que comprende la sal de ácido carboxílico poliprótico; y combinar la solución de absorción tratada combinada con el resto de la solución de absorción regenerada, que se reintroduce en el absorbedor de dióxido de azufre.
8. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que se evapora agua de la corriente secundaria de la solución de absorción de dióxido de azufre regenerada a una temperatura de al menos 60°C.
- 30 9. El procedimiento según la reivindicación 7 o la reivindicación 8, en el que los cristales de sal de sulfato precipitados de la solución de absorción concentrada comprenden cristales de sulfato de sodio y se evapora agua de la solución de absorción bajo condiciones que inhiben sustancialmente la formación y precipitación de sulfato de sodio decahidratado.

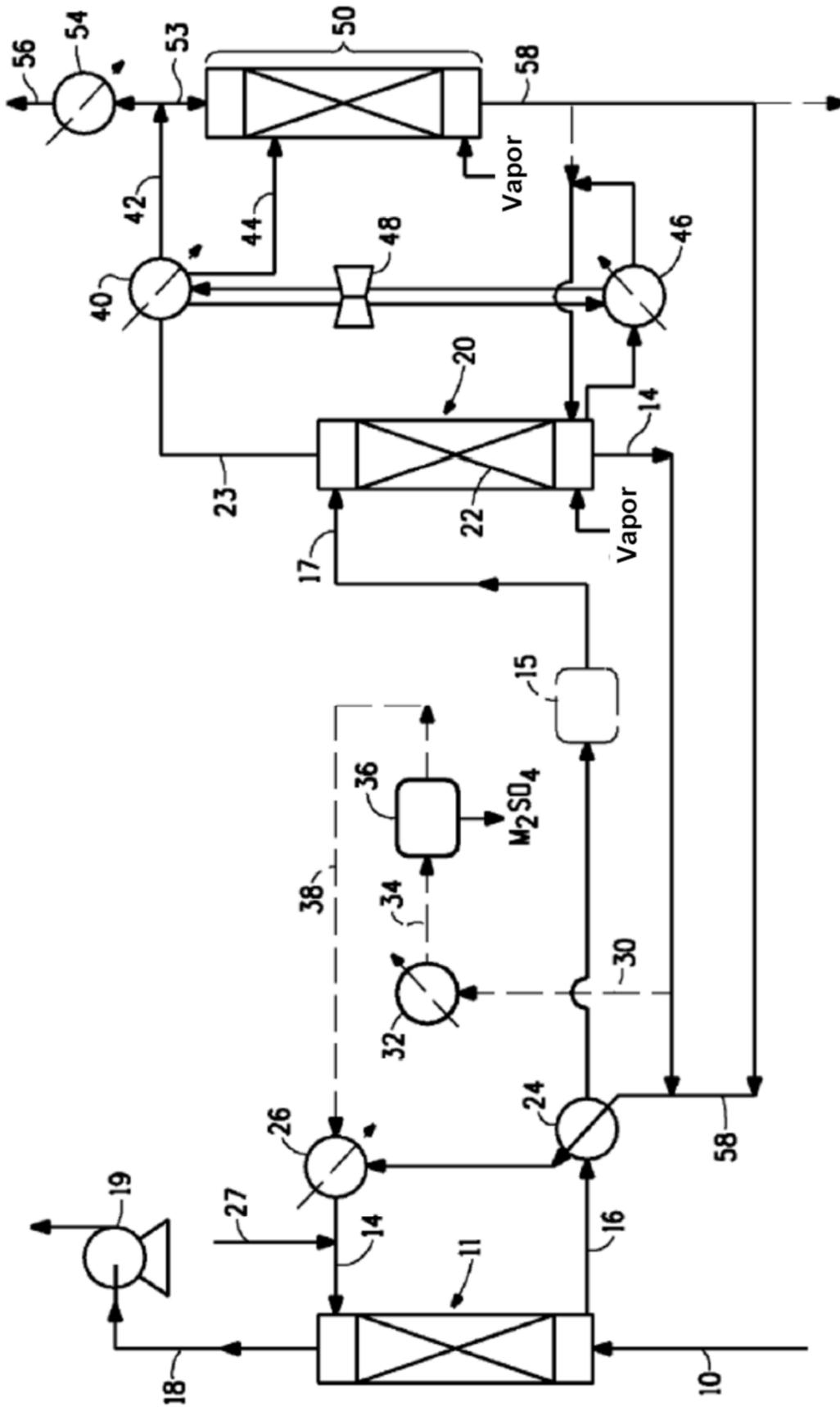


FIG. 1

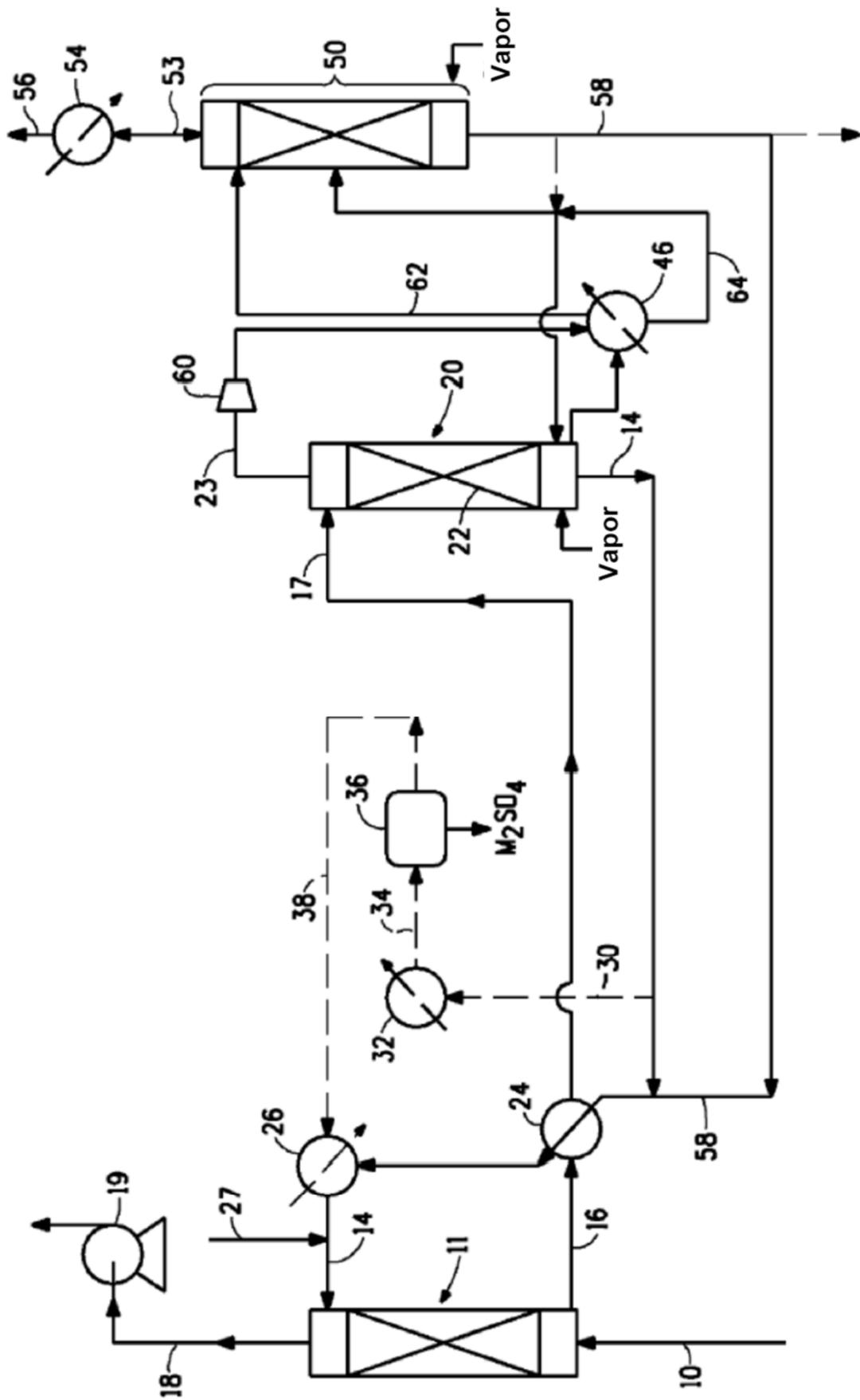


FIG. 2

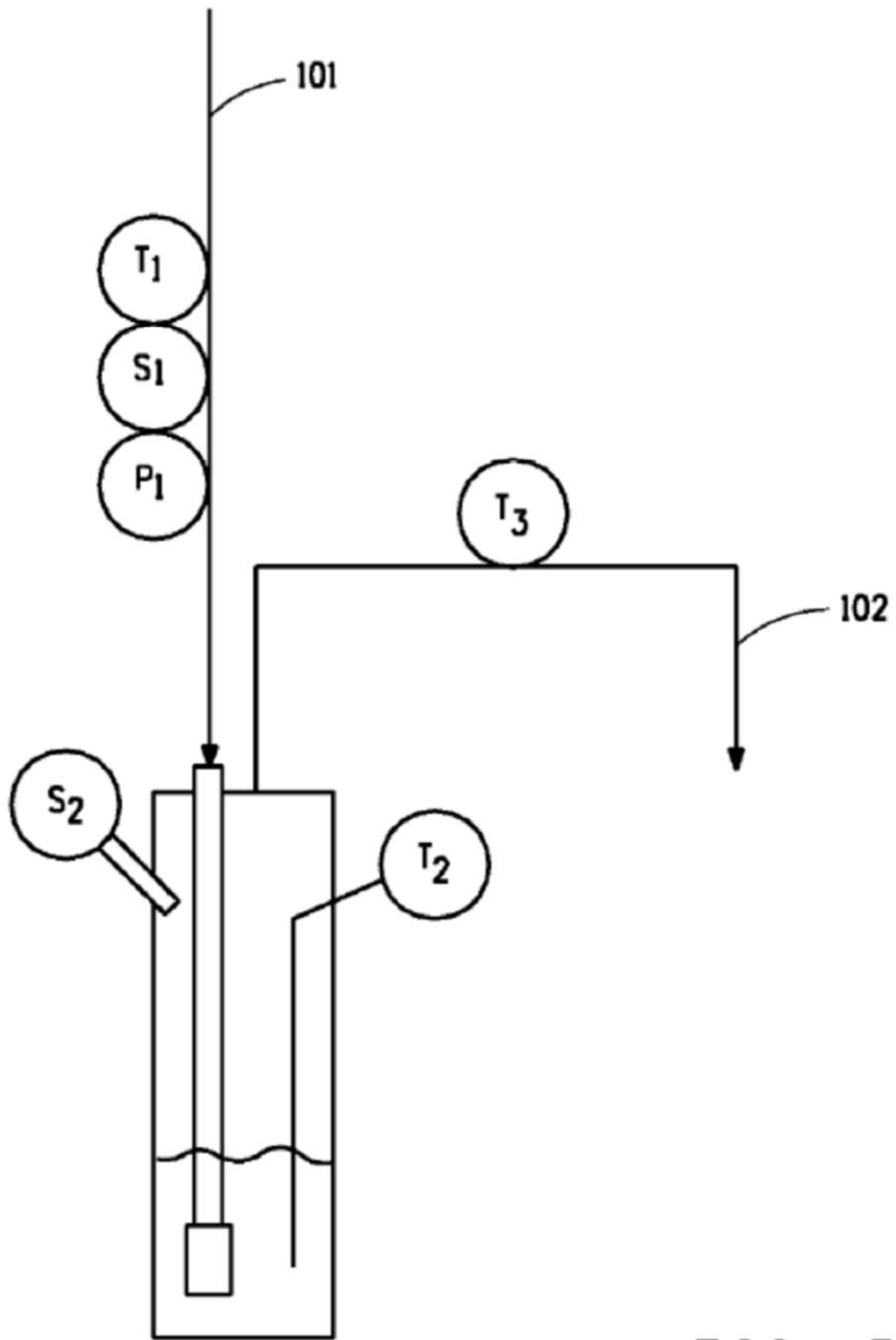


FIG. 3

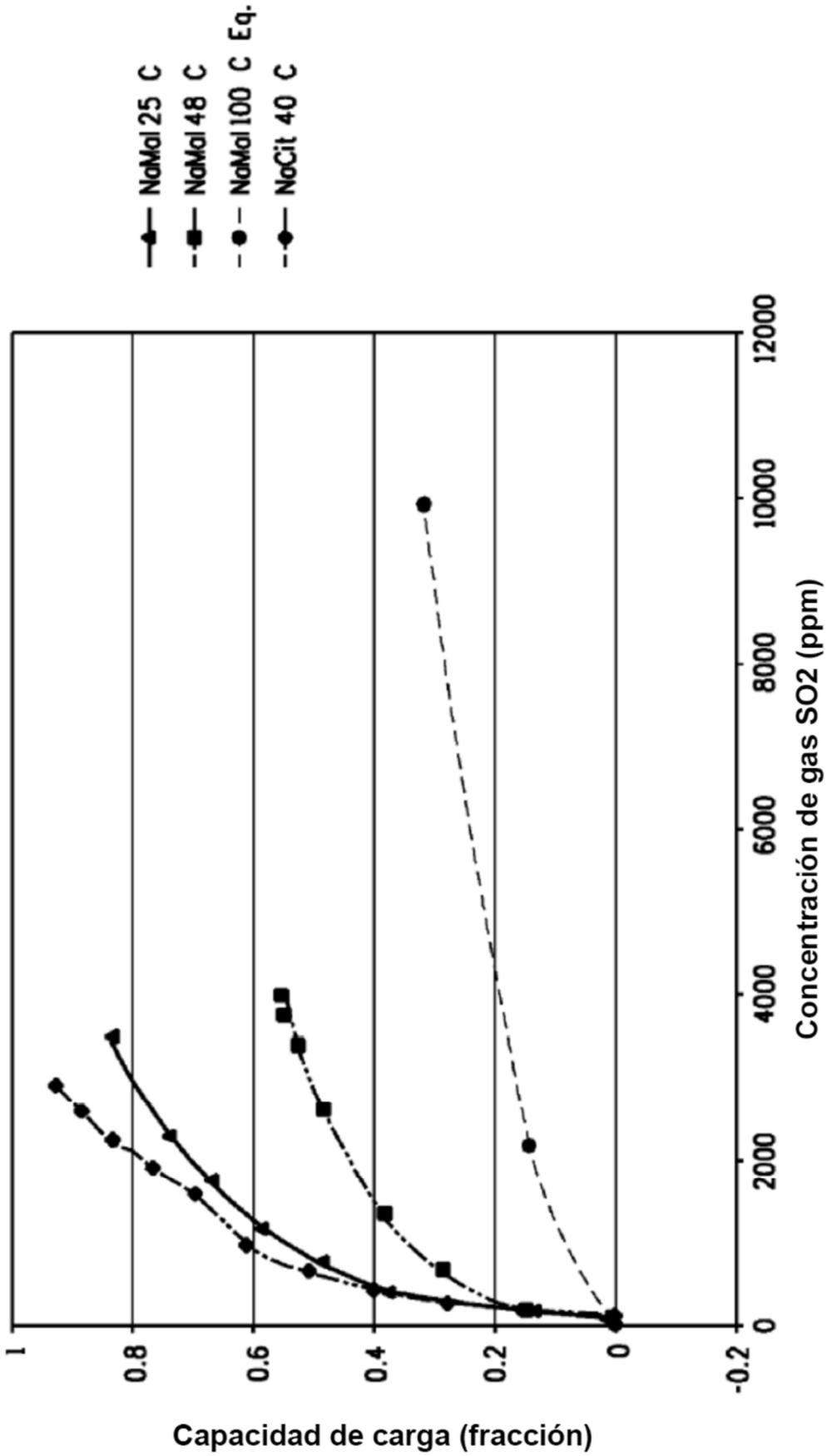


FIG. 4

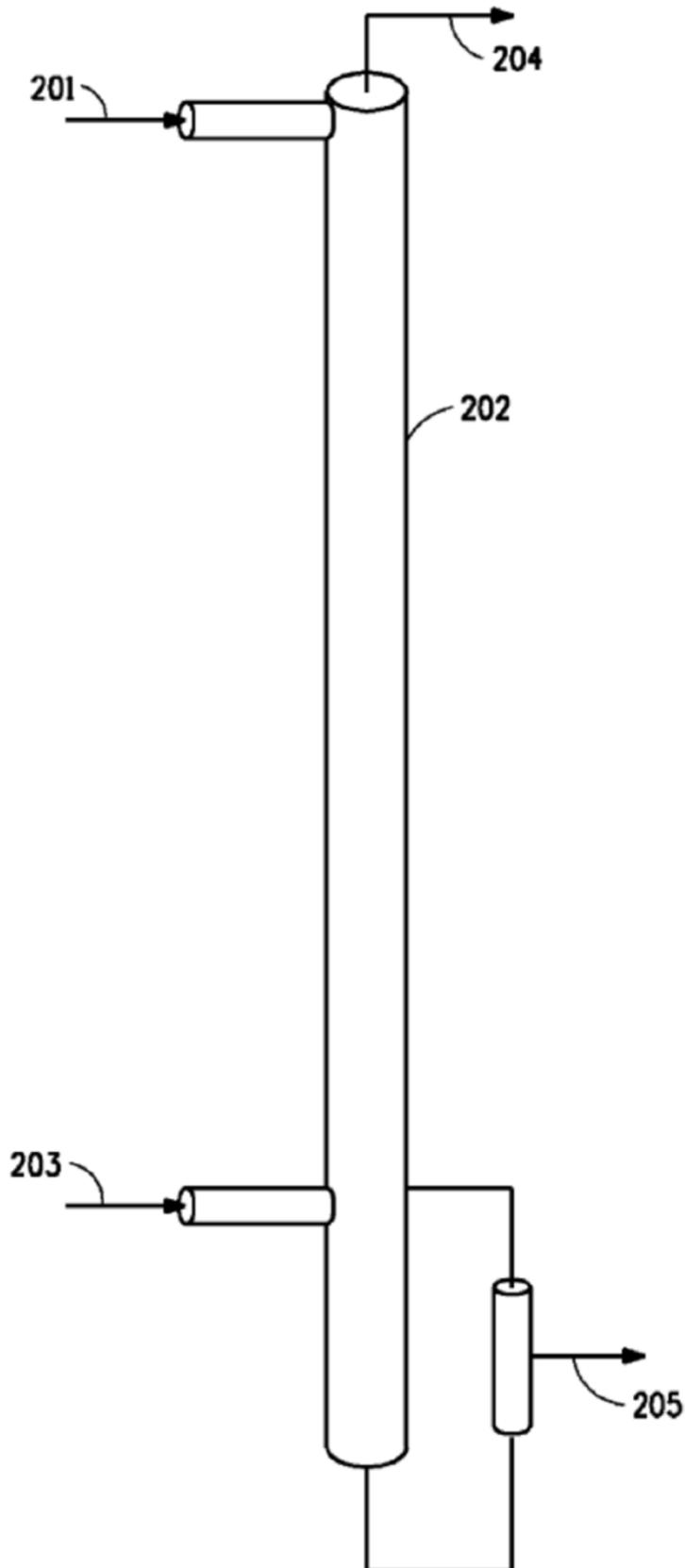


FIG. 5

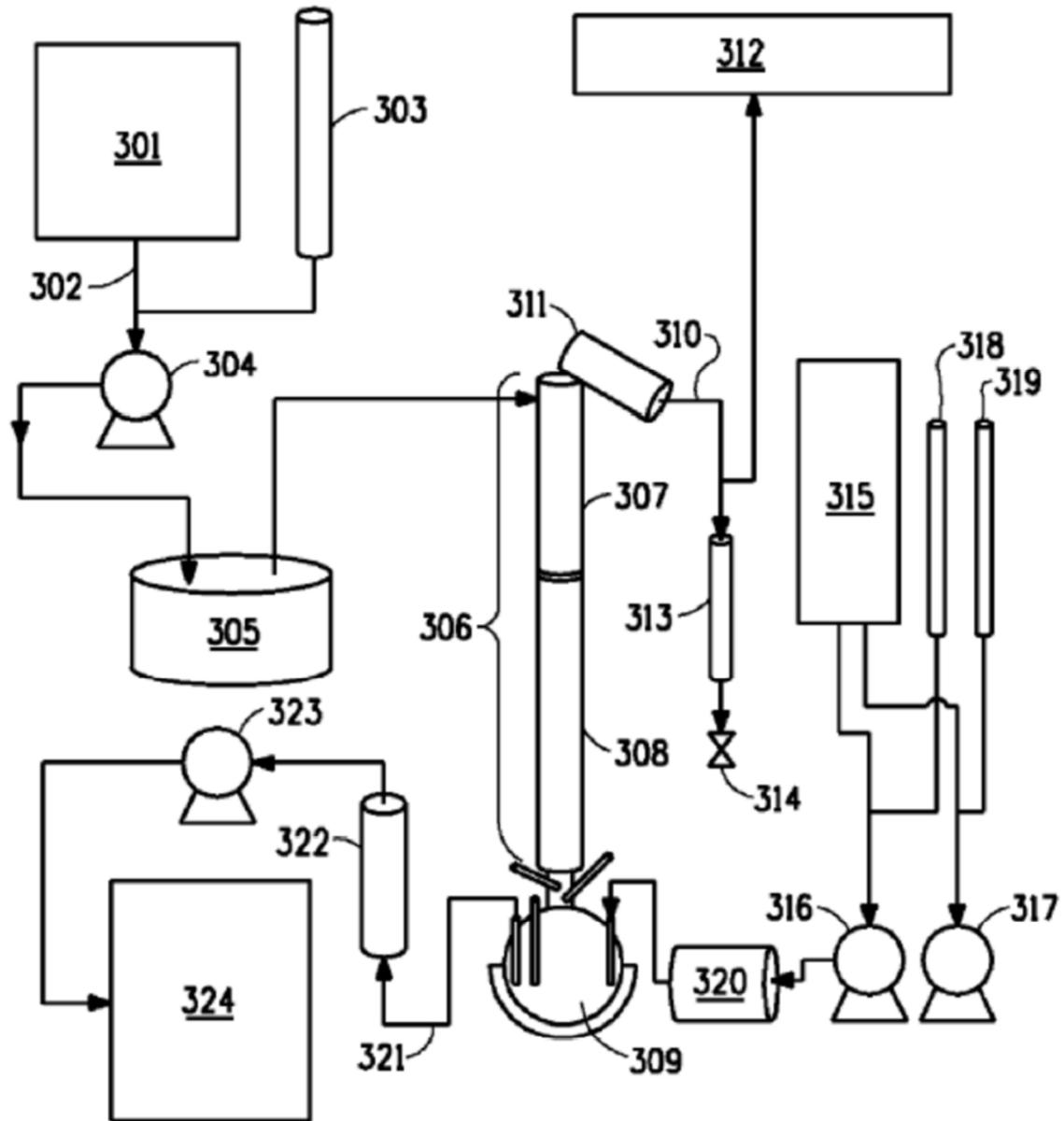


FIG. 6

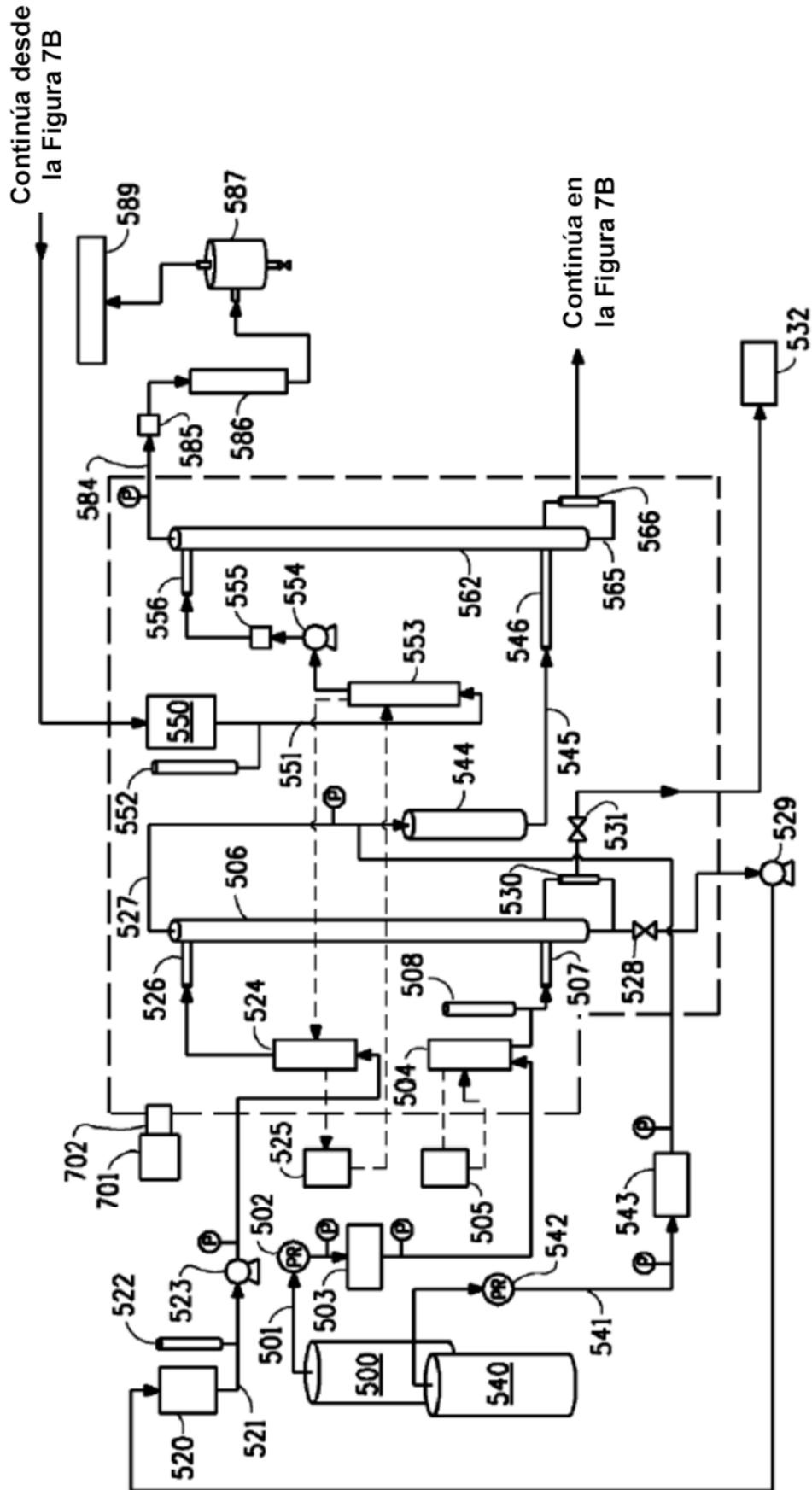


FIG. 7A

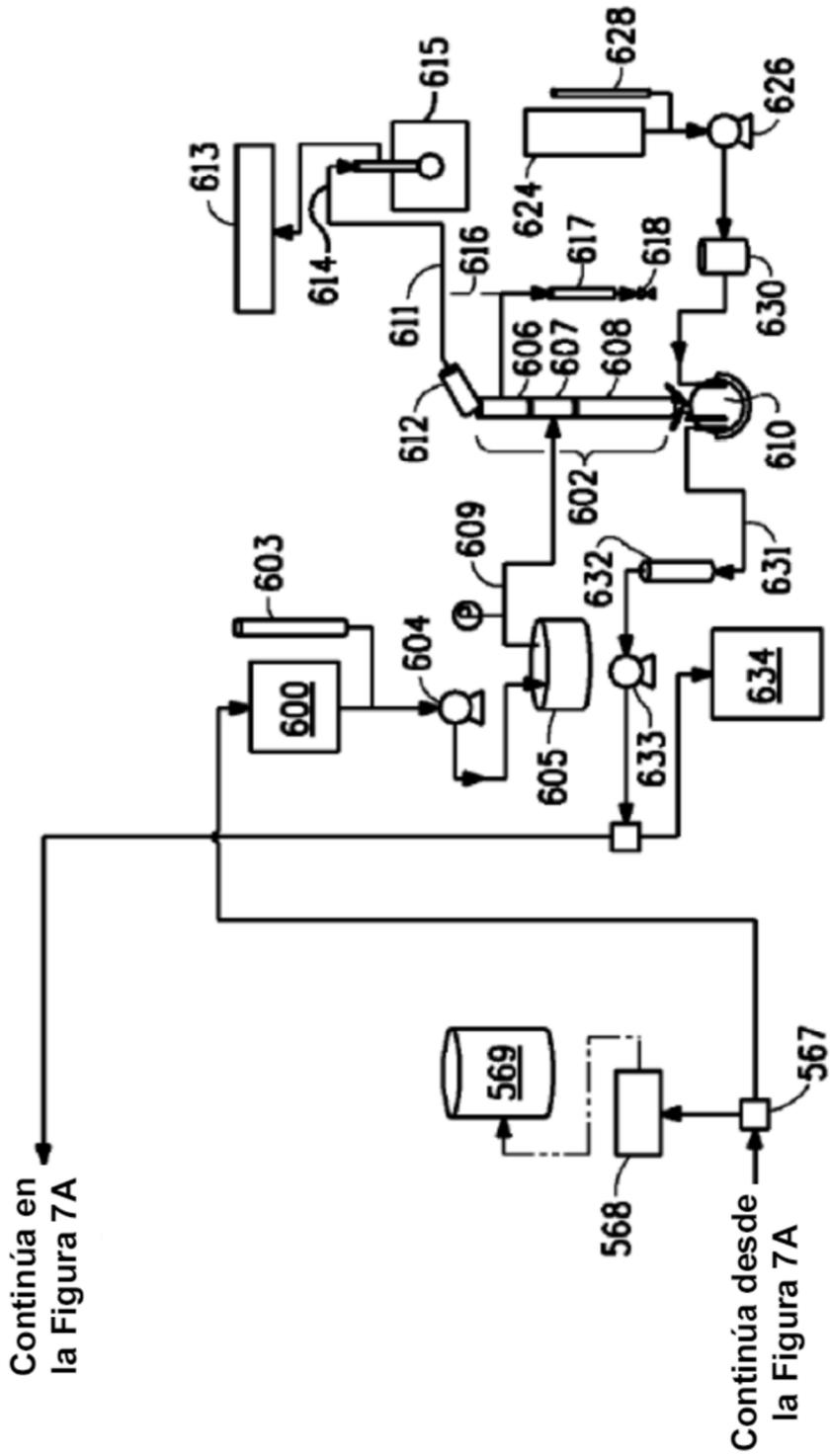


FIG. 7B