

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 981 003**

51 Int. Cl.:

C23F 1/14 (2006.01)
C01B 15/08 (2006.01)
H05K 3/38 (2006.01)
C09G 1/00 (2006.01)
B01D 53/14 (2006.01)
B01D 53/50 (2006.01)
C01B 17/62 (2006.01)
C01B 17/64 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2016** **PCT/US2016/067313**
87 Fecha y número de publicación internacional: **06.07.2017** **WO17116773**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2016** **E 16882343 (3)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2024** **EP 3397793**

54 Título: **Sistema de lavado químico de dióxido de azufre y procedimiento para producir productos de potasio**

30 Prioridad:

30.12.2015 US 201562273389 P
15.12.2016 US 201615380702

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.10.2024

73 Titular/es:

TESSENDERLO KERLEY, INC. (100.0%)
2255 North 44th Street, Suite 300
Phoenix, AZ 85008-3279, US

72 Inventor/es:

HOJJATIE, MICHAEL MASSOUD;
LOCKHART, CONSTANCE LYNN FRANK;
DIMITRIADIS, ALEXANDROS;
CLARKSON, MARK P.;
KOMINSKI, HARRY CHARLES;
VAN CAUWENBERGH, JEROEN;
SHULT, NICHOLAS S. y
GOLDSMITH, ADAM T.

74 Agente/Representante:

MARTÍN DE LA CUESTA, Alicia María

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 981 003 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

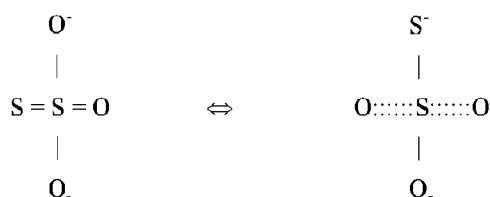
Sistema de lavado químico de dióxido de azufre y procedimiento para producir productos de potasio

5 Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de tiosulfato de potasio, o sulfitos de potasio y/o bisulfitos de potasio.

10 Antecedentes de la invención

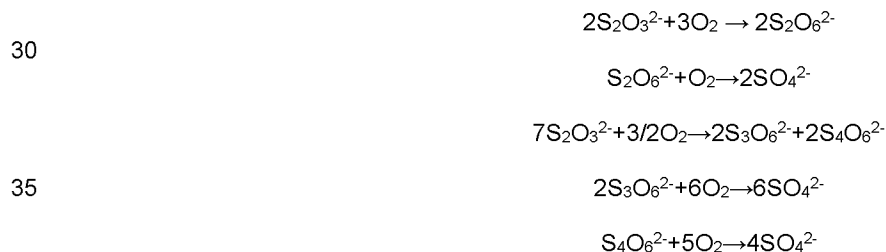
El ion tiosulfato, $S_2O_3^{2-}$, es un análogo estructural del ion SO_4^{2-} en el que un átomo de oxígeno se reemplaza por un átomo de S. Sin embargo, los dos átomos de azufre en $S_2O_3^{2-}$ no son equivalentes. Uno de los átomos de S es un átomo de azufre similar a sulfuro que proporciona al tiosulfato sus propiedades reductoras y capacidades de complejación.



Los tiosulfatos se usan en el curtido del cuero, la fabricación de papel y textiles, la desulfuración de gases de combustión, aditivos de cemento, decoloración, extinción con ozono y peróxido de hidrógeno, estabilizadores de recubrimiento, como fertilizante agrícola, como agente de lixiviación en minería, etc.

Debido a estas capacidades de formación de complejos con metales, también se han usado compuestos de tiosulfato en aplicaciones comerciales tales como aplicaciones de fotografía, tratamiento de residuos y tratamiento de aguas.

Sin embargo, los tiosulfatos se oxidan fácilmente a ditionatos, tritionatos, tetracionatos, y finalmente a sulfatos:



Debido a esta transformación, los tiosulfatos se usan como fertilizantes en combinación con cationes tales como amonio, potasio, magnesio y calcio. Los tiosulfatos de amonio, metales alcalinos y metales alcalinotérreos son solubles en agua. Las solubilidades en agua de los tiosulfatos disminuyen de tiosulfatos de amonio a tiosulfatos de metales alcalinos a tiosulfatos de metales alcalinotérreos.

El potasio (K) es un nutriente principal para las plantas. El potasio está asociado con el movimiento de agua, nutrientes e hidratos de carbono en el tejido vegetal. Si el potasio es deficiente o no se suministra en cantidades adecuadas, se detiene el crecimiento y se reducen los rendimientos. El potasio estimula el crecimiento temprano, aumenta la producción de proteínas, mejora la eficiencia del uso de agua, es vital para la persistencia de la plantación en clima frío y mejora la resistencia a enfermedades e insectos.

El fertilizante de tiosulfato de potasio contiene el porcentaje más alto de potasio en forma líquida, en comparación con otras fuentes de potasio tales como cloruro de potasio (KCl), nitrato de potasio (KNO_3) y sulfato de potasio (K_2SO_4). Además, combina potasio con azufre (17 %) que también es un nutriente esencial para las plantas.

Se contempla que el tiosulfato de potasio podría producirse mediante varias rutas alternativas tales como:

- I. Reacción de S y SO_3^{2-} en medio neutro o alcalino
- II. Reacción de S^{2-} y SO_3^{2-} (a través SO_2 y HSO_3^{2-})
- III. Oxidación de hidrosulfuro de potasio (KSH)

IV. Reacción de intercambio iónico entre tiosulfatos alcalinos y cloruro o nitrato de potasio

V. Intercambio de sal entre tiosulfatos alcalinos y cloruro o nitrato de potasio

VI. Oxidación de polisulfuro de potasio

Sin embargo, algunas de estas alternativas presentan serias dificultades o desventajas. Las rutas I y II son procedimientos más largos y requieren el uso de dióxido de azufre SO_2 . Ambas de estas rutas se describen cuando el lavado químico del dióxido de azufre contaminante del aire es un objetivo. La ruta III requiere la manipulación de hidrosulfuro de potasio como materia prima que no es favorable debido a un entorno de sulfuro de hidrógeno. Las rutas IV y V tienen el inconveniente de que el intercambio iónico y el intercambio de sal requieren materias primas y equipos costosos, y también requieren una etapa de separación final debido a la necesidad de trabajar con disoluciones diluidas. La técnica anterior no ha tenido éxito produciendo tiosulfato de potasio de alta pureza a través de la ruta VI con bajos subproductos. Los tiosulfatos, en general, son susceptibles de conversión adicional en sulfito y sulfato a temperatura y presión adversas.

El documento US5567406A da a conocer un método de fabricación de sulfito de potasio a partir de una materia prima de hidróxido de potasio. Se somete a ensayo una materia prima para determinar la presencia de hierro y, si la materia prima contiene menos de 0,3 ppm de hierro, se hace reaccionar con dióxido de azufre en una disolución acuosa para formar sulfito de potasio. Alternativamente, el sulfito de potasio que tiene un color amarillo o parduzco puede decolorarse añadiendo de aproximadamente el 0,02 a aproximadamente el 0,8 % en peso de ácido hipofosforoso al mismo. El documento WO99/38799A da a conocer la fabricación de dos calidades de fertilizante líquido mediante intercambio iónico. En la primera fase, se pone en contacto tiosulfato de amonio (ATS) con una resina de intercambio iónico que contiene potasio para preparar el fertilizante líquido tiosulfato de potasio (KTS) y una resina que contiene amonio. Si se hace funcionar a temperatura ambiente, se evitan la oxidación de cualquier sulfito y la formación concomitante de sulfatos insolubles junto con los costes de incrustación asociados. La línea de recarga se hace funcionar en paralelo a la línea de KTS. Cuando la resina que contiene amonio se pone en contacto con cloruro de potasio, los cationes de amonio se intercambian por cationes de potasio y producen un cloruro de amonio que puede usarse como un segundo fertilizante líquido. Si se desea, puede usarse un concentrador para eliminar agua de cada fertilizante para aumentar su concentración de KTS o cloruro de amonio. El documento FR2534571A da a conocer una disolución saturada o supersaturada de carbonato de sodio, de carbonato de potasio o de hidróxido de potasio, respectivamente, que se pone en contacto con dióxido de azufre gaseoso en un equipo para tratamiento térmico que permite un mezclado vigoroso, en el que luego se mezcla la mezcla de reacción según los requisitos con carbonato de sodio o carbonato de potasio para obtener la reacción deseada, la mezcla se dispersa, se lleva a temperatura constante y se homogeneiza. El procedimiento puede usarse de una manera continua o no continua. <https://www.americanelements.com/potassium-thiosulfate-10294-66-3> es una página web que muestra que el tiosulfato de potasio sólido puede venderse con alta pureza.

SUMARIO DE LA INVENCION

En el presente documento se describen procedimientos, preferiblemente continuos, para la preparación de tiosulfato de potasio en concentración relativamente alta con cantidades relativamente bajas de subproductos solubles o sólidos. El procedimiento puede usarse para producir una disolución sustancialmente transparente que tiene un porcentaje relativamente alto de potasio, y un pH casi neutro, haciéndola muy adecuada como fertilizante líquido libre de cloro, por ejemplo, como fertilizante foliar, fertilizante de arranque, fertilizante en surcos y similares, y opcionalmente en combinación con otros fertilizantes.

En el presente documento también se describen procedimientos, preferiblemente continuos, para la preparación de sulfito de potasio, bisulfito de potasio o mezclas de los mismos como disolución sustancialmente transparente que tiene un porcentaje relativamente alto de potasio y pH casi neutro, haciéndola adecuada como fertilizante líquido, por ejemplo, como fertilizante foliar, fertilizante en surcos y similares.

Generalmente, el procedimiento de la presente invención proporciona un método para preparar tiosulfato de potasio, que comprende las siguientes etapas:

Etapas (1a): proporcionar una disolución de hidróxido de potasio para neutralizar componentes que forman ácidos;

Etapas (1b): proporcionar una disolución que entra en contacto con SO_2 , que contiene al menos algo de sulfito de potasio o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos;

Etapas (2): proporcionar gas de dióxido de azufre;

Etapas (3): hacer reaccionar estos para absorber el gas de SO_2 y para formar una mezcla de reacción que comprende sulfito de potasio, bisulfito de potasio o una mezcla de sulfito de potasio y bisulfito de potasio

Etapa (4): añadir un compuesto que contiene azufre o sulfuro que contiene azufre que tiene el estado de oxidación de 0, -2 o de entre 0 y -2 a la mezcla de reacción y opcionalmente hidróxido de potasio o carbonato de potasio, y hacer reaccionar la mezcla en condiciones adecuadas para formar tiosulfato de potasio y

5 Etapa (5): recuperar el tiosulfato de potasio y, opcionalmente concentrar el tiosulfato de potasio.

Además, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar sulfito de potasio, bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos, que comprende las siguientes etapas:

10 Etapa (1a): proporcionar una disolución de hidróxido de potasio para neutralizar componentes que forman ácidos;

Etapa (1b): proporcionar una disolución que entra en contacto con SO_2 , que comprende al menos sulfito de potasio;

15 Etapa (2): proporcionar gas de dióxido de azufre;

Etapa (3): hacer reaccionar estos para formar una mezcla de reacción que comprende sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos, y

20 Etapa (4): recuperar el sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una representación esquemática de un procedimiento según una realización de la invención.

25 La figura 2 es una representación esquemática de un procedimiento según aún otra realización de la invención.

Descripción detallada de la invención

30 Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para la producción de tiosulfato de potasio mediante la reacción de un producto intermedio con una composición de sulfito/bisulfito en el que se usan materias primas relativamente económicas, tales como azufre, agua, dióxido de azufre y gas de sulfuro de hidrógeno, y en el que puede obtenerse tiosulfato de potasio con pureza relativamente alta. El hidróxido de potasio es otra materia prima que se usa en este enfoque.

35 Otro objetivo de la presente invención es producir una disolución de tiosulfato de potasio concentrado.

Todavía otro objetivo de esta invención es producir tiosulfato de potasio con una contaminación residual relativamente baja de subproductos, en particular subproductos solubles o sólidos.

40 Todavía otro objetivo de la presente invención es producir tiosulfato de potasio mediante un enfoque de funcionamiento continuo.

45 Todavía otro objetivo de la presente invención es producir tiosulfato de potasio usando gas de desecho, tales como sulfuro de hidrógeno, y convertir el gas de desecho en azufre o dióxido de azufre o para la absorción directa para esta operación.

50 Todavía otro objetivo de la presente invención es usar dióxido de azufre como gas virgen quemando azufre con oxígeno o usando dióxido de azufre de operaciones de gas de cola de desecho u operaciones de coquización o gas de combustión que contiene dióxido de azufre.

Todavía otro objetivo de la presente invención es proporcionar un método que permita la producción de un producto de tiosulfato de potasio estable de pH cercano a neutro, y con una vida útil de almacenamiento suficiente para uso comercial.

55 Uno o más de los objetivos tal como se describieron anteriormente se obtienen con los procedimientos tal como se describen a continuación. Además, uno o más de dichos objetivos se obtienen con el aparato tal como se describe a continuación.

60 Uno o más de los objetivos tal como se describieron anteriormente se obtienen con el procedimiento según la presente invención, que describe procedimientos (preferentemente continuos) para la preparación de tiosulfato de potasio en una concentración relativamente alta con una cantidad relativamente baja de contaminantes solubles tales como sulfito, y sulfato.

65 En una realización preferida, controlar parámetros del procedimiento tales como la razón molar de las materias primas, el pH, la temperatura, la concentración y la composición del sulfito/bisulfito de potasio intermedio puede dar como resultado una disolución transparente preferida con un alto porcentaje de potasio en forma líquida. El líquido

puede tener un pH casi neutro, lo que lo hace adecuado como fertilizante líquido, tal como fertilizante foliar. El tiosulfato de potasio puede usarse como tal, o en una mezcla con otros fertilizantes, micronutrientes, aditivos y/o similares compatibles.

Uno o más de los objetivos tal como se describieron anteriormente se obtienen con los procedimientos según la presente invención que describen la preparación de tiosulfato de potasio a partir de un producto intermedio rico en sulfito y preferiblemente en condiciones apropiadas, y usando razones molares preferidas de materias primas, produciendo una disolución líquida de tiosulfato de potasio en una concentración relativamente alta con cantidades relativamente bajas de subproductos sólidos o solubles.

Generalmente, el procedimiento para preparar tiosulfato de potasio de la presente invención comprende las siguientes etapas:

Etapas (1a): proporcionar una disolución de hidróxido de potasio para neutralizar componentes que forman ácidos;

Etapas (1b): proporcionar una disolución que entra en contacto con SO_2 , que comprende o que contiene al menos algo de sulfito de potasio o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos;

Etapas (2): proporcionar gas de dióxido de azufre;

Etapas (3): hacer reaccionar estos (es decir, el hidróxido de potasio, la disolución que entra en contacto con SO_2 y el gas de SO_2) para formar una mezcla de reacción que se compone de sulfito de potasio o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos. (La mezcla de reacción puede ser tiosulfato de potasio rico en sulfito);

Etapas (4): añadir (i) azufre y/o (ii) sulfuro de hidrógeno y/o (iii) polisulfuro de potasio y/o (iv) sulfuro de potasio y/o (v) bisulfuro de potasio a la mezcla de reacción, y hacer reaccionar la mezcla en condiciones adecuadas para formar tiosulfato de potasio y

Etapas (5): recuperar el tiosulfato de potasio y opcionalmente concentrar el tiosulfato de potasio.

Recuperar el tiosulfato de potasio significa separar el tiosulfato de potasio del procedimiento para obtener un producto que pueda almacenarse, transportarse y venderse.

El procedimiento para preparar tiosulfato de potasio proporciona un sistema de lavado químico de dióxido de azufre no regenerativo preferentemente continuo y un procedimiento para la producción de productos de potasio que incluyen tiosulfato de potasio.

Las etapas 1-3 del procedimiento descritas anteriormente también pueden usarse para proporcionar sulfito de potasio o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos. Recuperar dicho sulfito de potasio o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos significa separar dicho producto del procedimiento para obtener un producto que puede almacenarse, transportarse y venderse.

El SO_2 proporcionado en el procedimiento puede proceder de cualquier fuente, que incluye, por ejemplo: quemado de azufre con oxígeno; dióxido de azufre de gas de cola, operaciones de coquización, o convirtiendo sulfuro de hidrógeno en dióxido de azufre, o a partir de gas de combustión de otros procedimientos que contienen SO_2 .

Además de producir productos de potasio, el sistema de lavado químico y absorción de gas de SO_2 puede utilizarse como unidad de tratamiento de gas de cola (TGTU) o como sistema de desulfurización de gases de combustión (FGD) para control de emisiones tratando y limpiando corrientes de gas que contienen componentes de azufre ácidos y otros componentes de gases ácidos antes de descargarse a la atmósfera.

En una realización, la presente invención utilizada como desulfurización de gases de combustión (FGD) y/o unidad de tratamiento de gas de cola (TGTU) se refiere a un procedimiento continuo y a un sistema de recuperación para la recuperación de dióxido de azufre (SO_2) contenido en corrientes de gases de combustión con el fin de limitar las emisiones de gas de SO_2 y con el fin de producir productos que contienen azufre y potasio.

El SO_2 que se hace reaccionar no se regenera como SO_2 , pero se recupera como mezcla de sulfito/bisulfito de potasio, y/o tiosulfato de potasio, productos en disolución que contienen azufre y potasio; estos productos pueden usarse como fertilizantes agrícolas, o pueden usarse para otros fines.

El procedimiento puede incluir el control de la generación y producción de gas de SO_2 para controlar la velocidad de producción de productos para satisfacer la demanda del mercado y para controlar las concentraciones de O_2 , SO_3 y NO_x en el gas de SO_2 para una baja generación de sulfato y bajas emisiones de gas de chimenea de ventilación.

El procedimiento puede incluir etapas de procedimiento adicionales para la retirada del agua en exceso en una torre de extinción de gas de SO_2 y/o en un evaporador/concentrador, preferiblemente al final del procedimiento, tal como

por ejemplo un evaporador/concentrador para concentrar el tiosulfato de potasio si es necesario.

Pequeñas cantidades de sulfato como SO_3 generados en procedimientos de combustión que producen gas de SO_2 pueden retirarse parcialmente junto con agua en exceso en la torre de extinción de gas de SO_2 como ácido sulfúrico diluido; el ácido sulfúrico puede utilizarse entonces en otro equipo de procedimiento tal como control del pH de la torre de enfriamiento o puede neutralizarse y descargarse como agua residual.

Puede realizarse una retirada adicional de sulfato del sulfito de potasio o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos y/o productos de tiosulfato de potasio, si es necesario, en la etapa de filtración de productos del procedimiento, para retirar cristales sólidos de sulfato de potasio que tienen baja solubilidad en disolución en la disolución concentrada de sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos y/o disolución de producto de tiosulfato de potasio.

Con el diseño y control apropiados del sistema de combustión y el sistema de recuperación de SO_2 , es posible limitar la oxidación del SO_2 y sulfito en los productos recuperados de SO_2 que dan como resultado productos con bajo contenido en sulfato. Los contaminantes de la corriente de gas de SO_2 que pueden eliminarse o retirarse total o parcialmente incluyen, pero no se limitan a: O_2 , SO_3 , NO_x , HCl , H_2O y cenizas volantes.

Se usa hidróxido de potasio (etapa 1a) como la alimentación alcalina para las reacciones del procedimiento, el control del pH y la fuente de potasio para el procedimiento y los productos de potasio producidos. El hidróxido de potasio es la alimentación alcalina y la fuente de potasio preferidas para el procedimiento.

La base de potasio se usa para neutralizar componentes que forman ácidos tales como SO_2 o H_2S .

La base de potasio se usa como disolución, tal como por ejemplo una disolución de 0,1 molar a 13,5 molar. Preferiblemente, la disolución tiene una concentración de aproximadamente 5 a 13,5 molar. Opcionalmente, se forma una disolución de fuente de potasio base combinando hidróxido de potasio seco o sólido con agua. El hidróxido de potasio seco o sólido puede estar en cualquier forma adecuada, tal como perlas, escamas o gránulos.

Como disolución de lavado químico de SO_2 primario (etapa 1b) puede utilizarse una disolución de sulfito de potasio o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos o una mezcla que comprende tiosulfato de potasio con sulfito de potasio y/o bisulfito de potasio en un absorbedor de SO_2 para el lavado químico y la absorción de SO_2 a partir de una corriente de gas que contiene SO_2 para la producir una disolución de lavado químico que contiene sulfito/bisulfito de potasio.

La disolución de lavado químico de SO_2 primario es normalmente una disolución recirculante concentrada de sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos formada a partir de la adición de SO_2 , hidróxido de potasio y sulfito de potasio, o bisulfito de potasio diluidos o una mezcla de los mismos o agua de otras corrientes del procedimiento.

Alternativamente, el tiosulfato de potasio concentrado de un reactor aguas abajo puede recircularse a la torre de absorción si el gas de SO_2 caliente se usa para evaporar el agua en exceso, o en el caso de que haya exceso de alcalinidad en el tiosulfato de potasio en el reactor aguas abajo que puede llevarse hacia la torre de absorción, o en el caso en el que se desea oxidación reducida a sulfato.

Una etapa de lavado químico de SO_2 secundario en el lavador químico de SO_2 de la 2ª etapa puede utilizarse para absorción y recuperación de SO_2 adicional. Opcionalmente, puede utilizarse una etapa final de tratamiento de gas que usa filtros de gas de lecho de fibras para separar por filtrado el material particulado que contiene azufre, para el control adicional de las emisiones de gas de chimenea de ventilación.

En una realización, cuando se añade a la disolución de lavado químico de SO_2 primario una disolución diluida de sulfito de potasio o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos desde otros lugares del procedimiento, se obtiene una disolución concentrada de sulfito de potasio o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos. Esta disolución concentrada de sulfito de potasio o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos puede comercializarse como producto de potasio o puede procesarse adicionalmente para producir el producto de tiosulfato de potasio.

La concentración de sal de potasio total de esta disolución concentrada de sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos es preferiblemente de aproximadamente el 35-41 % en peso de sulfito de potasio, bisulfito de potasio y sulfato de potasio, incluso más preferiblemente de aproximadamente el 38-40 % en peso de la concentración de disolución de sal total. El pH es preferiblemente de entre aproximadamente 7 y aproximadamente 8,5.

El procedimiento puede incluir etapas de procedimiento para hacer reaccionar productos intermedios de sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos en un reactor de azufre, contactor/reactor de gas de H_2S , o reactor de polisulfuro de potasio, sulfuro o hidrosulfuro para producir tiosulfato de potasio que tiene bajo contenido

en sulfito.

En una realización (realización i), puede añadirse azufre al procedimiento en un reactor de azufre con el fin de convertir el producto de recuperación de SO_2 (el producto de sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos obtenido después de la etapa 3) en producto de tiosulfato de potasio.

En otra realización (realización ii), también puede añadirse azufre como H_2S de corrientes de gas ácido de H_2S y H_2S de corrientes de gas de hidrocarburos normalmente generados en refinerías de petróleo y plantas de gas. El componente de H_2S en estas corrientes de gas puede ponerse en contacto, absorberse y hacerse reaccionar para producir también el producto de tiosulfato de potasio. Cuando se pone en contacto, se absorbe y se hace reaccionar H_2S contenido en corrientes de gas de hidrocarburos, la presente invención puede utilizarse como reemplazo para las unidades de amina usadas normalmente para la retirada y recuperación de H_2S .

En una realización adicional, se proporciona azufre como sulfuro, como en la realización (iii) un polisulfuro de potasio; la realización (iv) sulfuro de potasio; o la realización (v) bisulfuro de potasio, en el que cualquiera de estos compuestos de azufre se pone en contacto con la disolución de sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos, para la reacción del polisulfuro, sulfuro o bisulfuro con sulfito para formar tiosulfato adicional.

Generalmente, la conversión del producto intermedio de sulfito/bisulfito (es decir, el sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos) para producir el producto de tiosulfato de potasio tiene lugar a una presión cercana a la atmosférica en un reactor de azufre o en un contactor de H_2S a la presión del gas que contiene H_2S , o en un reactor líquido-líquido, ya que el sulfuro generalmente es líquido.

También puede añadirse azufre adicional a un quemador de azufre/sulfuro, para aumentar la producción de SO_2 .

El producto de tiosulfato de potasio es particularmente adecuado como nutriente vegetal de potasio libre de cloro con una concentración de potasio muy alta en forma líquida que puede aplicarse a través de todos los tipos de sistemas de riego sin taponar las líneas de goteo. El líquido también podría convertirse para formar tiosulfato de potasio sólido cristalino. Sin embargo, el tiosulfato de potasio se usa preferiblemente en forma líquida.

El producto de potasio obtenido con el procedimiento tal como se describió anteriormente es preferiblemente un producto fertilizante, y más preferiblemente un producto fertilizante líquido.

La presente divulgación proporciona un procedimiento para preparar una disolución altamente concentrada de tiosulfato de potasio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$), del que la cantidad generalmente es de aproximadamente el 40-56 % en peso, preferiblemente de aproximadamente el 48-56 % en peso y lo más preferiblemente de aproximadamente el 50-56 % en peso.

El tiosulfato puede ser de una pureza relativamente alta, y la cantidad de productos distintos de tiosulfato de potasio y agua es de aproximadamente el 5 % en peso o menos, preferiblemente de aproximadamente el 2 % en peso o menos. Las impurezas particulares son preferiblemente de la siguiente manera: generalmente, la cantidad de sulfato es de aproximadamente el 1 % en peso o menos (medida como sulfato de potasio), preferiblemente, de aproximadamente el 0,8 % en peso o menos, e incluso más preferible de aproximadamente el 0,4 % en peso o menos. Generalmente, el sulfito está presente en una cantidad de aproximadamente el 1 % en peso o menos, preferiblemente de aproximadamente el 0,7 % en peso o menos (medida como sulfito de potasio). Generalmente, el sodio está presente en una cantidad de aproximadamente el 1 % en peso o menos.

Preferiblemente, el procedimiento se realiza de tal manera que pueden obtenerse los productos descritos de tan buena calidad.

La cantidad relativamente baja de otros productos permite que el tiosulfato de potasio tenga una buena estabilidad de almacenamiento. La estabilidad de almacenamiento preferida es al menos medio año o más, preferiblemente 1 año o más, e incluso más preferiblemente 2 años o más a temperatura ambiente. El almacenamiento estable significa que el líquido permanece transparente, es decir, no hay cristales ni deposición visibles a simple vista.

Preferiblemente, el producto intermedio, mezcla de sulfito/bisulfito se forma a un pH tal que la composición de los productos intermedios favorece la presencia de una alta cantidad de sulfito. En una realización, el producto intermedio sulfito/bisulfito de potasio se proporciona a un pH alto, lo que maximiza la absorción de SO_2 , pero es suficientemente bajo para impedir la absorción de dióxido de carbono, si está presente en estas corrientes de gas de desecho de SO_2 .

La alta cantidad de azufre y potasio tanto en el sulfito de potasio, o bisulfito de potasio intermedios o una mezcla de los mismos como en el producto de tiosulfato de potasio se controla controlando las concentraciones de la disolución. Las concentraciones de disolución se controlan controlando el contenido de agua de las disoluciones de producto. El contenido de agua de las disoluciones de producto se controla controlando una o más de tres variables de control del procedimiento. Una es el control directo de la adición de agua al procedimiento. La segunda es la

retirada de agua del procedimiento retirando por condensación agua de la corriente de gas de SO_2 . La cantidad de azufre total, calculado como sulfito de potasio, en la disolución de sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos, que se extrae de la sección de lavado químico para la reacción con azufre o sulfuro, es generalmente de entre aproximadamente el 20 % en peso y el 41 % en peso, preferiblemente de entre aproximadamente el 30 % en peso y el 41 % en peso. La tercera variable de control del procedimiento para controlar el contenido de agua es la concentración mediante el retirado de agua de los productos por evaporación/ebullición. La concentración podría realizarse preferiblemente en el producto final de tiosulfato de potasio, pero también puede realizarse en el producto de sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos.

Este sistema de absorción y recuperación de SO_2 no regenerativo es menos complejo y menos costoso de construir y hacer funcionar que otros procedimientos de recuperación de SO_2 regenerativos u otras TGTU tales como unidades SCOT. Esto es porque no existe la necesidad de procesamiento para regenerar el SO_2 o el agente de absorción de SO_2 usado para absorber SO_2 , o para la conversión a H_2S para la absorción de aminas, la regeneración y recirculación tal como se realiza en las TGTU SCOT. Tanto el SO_2 como el agente de absorción de potasio se incorporan en productos que contienen azufre y potasio que tienen valor de mercado principalmente como fertilizantes agrícolas, preferiblemente fertilizante líquido, tal como preferiblemente un fertilizante para pulverización foliar.

Descripción de realizaciones adicionales preferidas de la invención

La figura 1 es un diagrama de procedimiento esquemático según el procedimiento de la presente invención.

La figura 2 es otro diagrama de procedimiento esquemático según la presente invención.

En la descripción detallada a continuación, se hará referencia a los diagramas expuestos en las figuras 1 y 2. Los números de línea y unidad tienen el siguiente significado, mientras que los mismos números en las figuras 1 y 2 tienen el mismo significado:

Las unidades de procesamiento se indican con los siguientes números en los dos diagramas:

T1: Lavador químico de gas que contiene SO_2

T2: Segundo lavador químico de gas que contiene SO_2 que procede de T1

T3: Torre absorbidora empaquetada para reacción de bisulfito de potasio con polisulfuro, sulfuro, hidrosulfuro, azufre o H_2S

F1: Filtro de gas de lecho de fibras

R3: Reactor de azufre para la reacción de azufre líquido con bisulfito de potasio/tiosulfato de potasio

E1, E2, E3, E4: Intercambiadores de calor

P1, P2, P3, P4: Bombas

Los siguientes números de línea representan tuberías de la siguiente manera en ambos diagramas:

01: gas que contiene SO_2

02A, 02B, 02C: disolución de hidróxido de potasio

03: alimentación de azufre elemental o gas de alimentación de H_2S o corriente de polisulfuro o sulfuro o hidrosulfuro

04: corriente de agua evaporada

05: alimentación de agua

05C: agua de procedimiento de F1

06: corriente de gas de chimenea de ventilación

07: CO_2 ventilado del reactor

08: tiosulfato de potasio o bisulfito de potasio concentrados

09: disolución de tiosulfato de potasio

10: disolución de bisulfito de potasio-absorción de SO₂

11: mezcla de disolución de sulfito de potasio y bisulfito de potasio

12: disolución de bisulfito de potasio-absorción de SO₂

13: corriente de recirculación en absorción de H₂S

14: corriente de recirculación para absorción de SO₂

15: disolución de bisulfito de potasio-absorción de SO₂

16: corriente de gas de chimenea de ventilación

La realización preferida de la invención implica un procedimiento de múltiples etapas para convertir dióxido de azufre en el producto final de tiosulfato de potasio.

Una etapa preliminar opcional implica el tratamiento previo de la corriente de alimentación de gas de combustión de dióxido de azufre en una torre de extinción para enfriar el gas, eliminar el agua en exceso por condensación y retirar algunos de los otros componentes de gases ácidos tales como ácido sulfúrico y clorhídrico.

Las primeras etapas implican la absorción y reacción del componente de gas de dióxido de azufre de la corriente de gas de combustión (etapa 2) en una disolución que contiene sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos (etapa 1b), mientras se utiliza hidróxido de potasio como agente de absorción alcalino (etapa 1a) para proporcionar un producto de sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos (etapa 3).

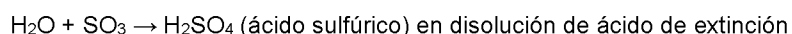
La siguiente etapa (etapa 4) implica la reacción del sulfito (SO₃²⁻), que puede estar presente en forma de bisulfito (HSO₃⁻), con cualquiera de azufre, sulfuro de hidrógeno, polisulfuro de potasio, sulfuro de potasio o hidrosulfuro de potasio como una fuente alternativa de azufre.

El producto de reacción formado es tiosulfato de potasio (K₂S₂O₃), tal como se describe en la etapa 5. El tiosulfato de potasio es una sal de potasio muy soluble en agua que contiene dos átomos de azufre, lo que hace que la disolución de tiosulfato de potasio tenga un alto contenido de azufre. Opcionalmente, la disolución de tiosulfato de potasio puede concentrarse eliminando el agua en exceso de la disolución mediante hervido o evaporación para producir una disolución concentrada de tiosulfato de potasio o un producto seco de tiosulfato de potasio.

El gas de alimentación de SO₂ formado aguas arriba del procedimiento de tiosulfato de potasio puede ser de varias fuentes diferentes que incluyen, pero no se limitan a (i) incineración de gas de purga de Claus de refinería y unidades de recuperación de azufre de planta de gas (SRU), (ii) incineración de sólidos, líquidos o gases que portan azufre que incluyen corrientes de gas de H₂S/ácido, (iii) corrientes de SO₂ de procedimientos de recuperación SO₂ regenerativos, (iv) SO₂ puro o concentrado de otros procedimientos de generación de SO₂ y (v) SO₂ en gases de combustión procedentes de otro procedimiento de combustión o incineración. La cantidad total disponible de SO₂ en el gas de alimentación de SO₂ establece la cantidad de producto de tiosulfato de potasio que puede producirse.

En una realización preferida, pueden añadirse alimentaciones que portan azufre adicionales al procedimiento de combustión aguas arriba con el fin de controlar y aumentar la velocidad de producción para satisfacer la demanda del mercado de productos de tiosulfato de potasio y/o sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos producidos. Preferiblemente, el procedimiento de combustión se lleva a cabo en un equipo de procedimiento de incineración y recuperación de calor residual que controla y limita la cantidad de oxígeno en exceso en la corriente (01) de gas de SO₂. Limitar el oxígeno en exceso reduce la oxidación adicional de SO₂ y el SO₂ adsorbido como sulfito a sulfato.

Preferiblemente, en una etapa de procedimiento preliminar, se trata previamente SO₂. En tal tratamiento previo, el gas de alimentación de SO₂ se enfría y se condensa el agua en exceso. Además, preferiblemente, el SO₂ se lava químicamente para eliminar los componentes ácidos y/o particulados del gas de combustión de SO₂ caliente. Aunque se prefiere esta etapa del procedimiento, no es un requisito del procedimiento. En caso de que se aplique dicha etapa, esto se realiza preferiblemente en una torre de extinción utilizando la disolución de ácido diluido formada a partir de la condensación de vapor de agua presente en el gas de alimentación de SO₂ junto con componentes ácidos que también pueden estar presentes.



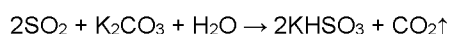
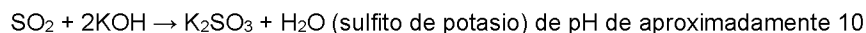
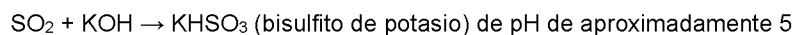
La torre de extinción utiliza normalmente una bomba de circulación para hacer circular la disolución de ácido diluido

a través de un intercambiador de calor y hacia la zona de contacto gas/líquido en el interior de la torre de extinción para poner en contacto, lavar químicamente y enfriar el gas de alimentación de SO₂. La torre de extinción puede ser alternativamente cualquier clase de equipo de procedimiento de puesta en contacto gas/líquido incluyendo, pero sin limitarse a, torre de pulverización, empaquetada o de bandejas, lavador químico venturi, mezclador de pulverización en línea o mezclador estático en línea. Tal como se ha explicado, el objetivo del procedimiento es enfriar el gas de combustión de SO₂ caliente, condensar el agua en exceso y lavar químicamente el gas para eliminar componentes de gases ácidos tales como ácidos sulfúrico y clorhídrico que añadirían componentes indeseables al producto final de tiosulfato de potasio y/o sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos. En los casos en los que hay poco o ningún vapor de agua en exceso en el gas de alimentación de SO₂ que va a condensarse, puede añadirse agua de procedimiento. También puede añadirse agua de procedimiento para diluir la concentración de ácido en la torre de extinción para limitar la corrosión.

Preferiblemente el gas de SO₂ se enfría hasta aproximadamente 50 °C (120 °F) o menos, pero pueden ser aceptables temperaturas mayores dependiendo de la distribución y equilibrio de agua deseados en el procedimiento. El ácido diluido formado puede utilizarse por su contenido de ácido en otra aplicación o puede neutralizarse y eliminarse como aguas residuales. El SO₂ en el gas de alimentación de SO₂ es ligeramente soluble en el ácido diluido formado y representa una pérdida muy leve de SO₂ con respecto al resto del procedimiento. Si se desea puede recuperarse esta cantidad menor de SO₂ del ácido diluido usando un procedimiento de separación para la recuperación de SO₂.

Para el gas de alimentación de SO₂ formado a partir de la combustión de una fuente de azufre concentrada tal como azufre elemental se forma muy poco o nada de vapor de agua y no se condensaría agua en la torre de extinción. En este caso puede añadirse agua si se desea el enfriamiento y el lavado químico. La torre de extinción también puede incorporar filtros de gas para retirar adicionalmente partículas de humo ácido. En cualquier caso, la operación de extinción puede omitirse en favor de alternativas de procedimiento aguas abajo para enfriar y retirar el agua en exceso y contaminantes.

La siguiente etapa de procedimiento recupera el componente de SO₂ de la corriente (01) de gas de SO₂ para formar una disolución que se compone de una mezcla (11) de disolución de sulfito de potasio y bisulfito de potasio denominado sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos. La razón de sulfito con respecto a bisulfito depende del pH de la disolución controlado por la adición de hidróxido de potasio o carbonato de potasio de la corriente (02A).



El pH de la disolución de sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos puede controlarse a lo largo de un amplio intervalo de desde aproximadamente pH 5 hasta aproximadamente pH 10 con hidróxido de potasio, pero tiene preferiblemente un pH de entre aproximadamente 7 y 9, y más preferiblemente, un pH de entre aproximadamente 8,0 y 8,5 para mejorar la eficiencia de absorción de SO₂, rechazar la absorción de CO₂ y aumentar la solubilidad en disolución. Si no está presente CO₂, puede controlarse un pH de hasta aproximadamente 10 para una concentración de disolución máxima que permite la producción de tiosulfato de potasio con reacción con azufre en R-3 como tiosulfato de potasio concentrado sin el uso del evaporador, E-4.

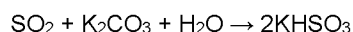
Si se usa carbonato de potasio, el pH se limita preferiblemente a menos de aproximadamente 9, más preferiblemente menos de aproximadamente 8,5 para permitir la liberación de CO₂ del carbonato en disolución. Sin embargo, existe la capacidad de liberar algo del CO₂ restante, si lo hay, en las etapas tercera y cuarta del procedimiento.

El gas de SO₂ se pone en contacto con la disolución de sulfito de potasio, o la disolución de bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos en el absorbedor (T-1) de SO₂ donde el contacto gas/líquido da como resultado la absorción y la reacción del SO₂ de la corriente de gas de SO₂. T-1 utiliza normalmente una bomba P1 de circulación para hacer circular la disolución de sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos a través de un intercambiador E-1 de calor y hacia la zona de contacto gas/líquido para entrar en contacto con y absorber SO₂ de la corriente (01) de gas de alimentación de SO₂.

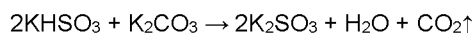
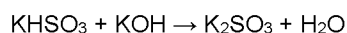
El absorbedor de SO₂ puede ser alternativamente cualquier clase de equipo de procedimiento de puesta en contacto gas/líquido incluyendo, pero sin limitarse a torre de pulverización, empaquetada, de bandejas o de burbujeo, lavador químico venturi, mezclador de pulverización en línea o mezclador estático en línea.

Tanto la absorción como la reacción de SO₂ con disolución de sulfito de potasio, o disolución de bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos produce calor que se retira mediante el enfriador (E-1) absorbedor de SO₂. La reacción es principalmente con el componente de sulfito de potasio más alcalino en la disolución de sulfito de potasio, o

bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos para formar bisulfito de potasio adicional a un pH menor de la disolución:



La disolución de sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos o el pH de la disolución se controla con la adición de hidróxido de potasio o carbonato de potasio de la corriente (2A) que añade alcalinidad de vuelta en la disolución de sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos para formar más sulfito de potasio:



El enfriamiento puede controlarse para hacer funcionar T-1 a cualquier temperatura de procedimiento desde aproximadamente 10-95 °C (50-200 °F) dependiendo de los objetivos del procedimiento elegidos.

Preferiblemente las temperaturas se controlan hasta aproximadamente 60 °C (140 °F) o menos para limitar el vapor de agua en la corriente de gas ventilado. Al limitar el vapor de agua en el gas se reduce el penacho de vapor (vapor de agua condensado) en el gas de ventilación final que se descarga normalmente a la atmósfera a través de una chimenea de ventilación. Si la formación del penacho de vapor a partir de gas de ventilación saturado con vapor de agua caliente que se mezcla con aire atmosférico más frío no es un problema medioambiental entonces, pueden utilizarse temperaturas de funcionamiento de T-1 para permitir que el agua en exceso abandone el procedimiento con el gas de ventilación. Esto puede eliminar el uso de una torre de extinción para la retirada del agua en exceso e incluso eliminar la necesidad de requisitos de enfriamiento de E-1 y E-2. En este caso la temperatura de procedimiento se controla mediante el enfriamiento a partir de la evaporación natural de agua como vapor de agua de la disolución de sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos. Esto también ayudaría a producir una disolución más concentrada de disolución de sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos.

A la disolución de sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos en T-1, puede añadirse agua de procedimiento de la corriente (05) al procedimiento que alimenta hacia adelante a T-2 y luego a T-1. T-1 puede ser cualquier equipo de procedimiento adecuado para la puesta en contacto gas/líquido pero es preferiblemente una torre de pulverización o de lecho empaquetado para puesta en contacto.

Puede requerirse la adición de un contactor de gas de segunda etapa, lavador (T-2) químico de SO₂, para una puesta en contacto prolongada de la corriente de gas de SO₂ para una recuperación y retirada de SO₂ adicional. Esto permite una pérdida muy baja de SO₂ con gas de ventilación de modo que se obtienen emisiones muy bajas de SO₂ en el gas de ventilación descargado a la atmósfera. T-2 funciona como un contactor gas/líquido de la misma manera que T-1.

En una realización, la disolución de lavado químico es una disolución diluida o débil de sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos. El pH de la disolución puede controlarse con la adición de hidróxido de potasio de la corriente (02B) a lo largo de un intervalo amplio de pH de desde aproximadamente 5-10, pero preferiblemente de aproximadamente 7-9 y más preferiblemente de aproximadamente 8,0-8,5 para mejorar la eficiencia de absorción de SO₂ y rechazar la absorción de CO₂. La disolución diluida de sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos generada pasa a y se convierte en parte de la disolución de sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos de T-1. La disolución de sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos de T-1 producida se considera un producto intermedio que se somete a procesamiento adicional en la tercera etapa de procedimiento para convertirse en tiosulfato de potasio. Sin embargo, el sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos también puede extraerse del procedimiento como producto independiente.

En una realización adicional, una última operación de procedimiento de la etapa para recuperar SO₂ y limpiar el gas antes de la descarga a la atmósfera es filtrar el gas a través de un filtro (F-1) de gas de lecho de fibras. Este filtro de gas ha demostrado ser útil además de poner en contacto el gas en la torre de extinción, T-1 y T-2 debido a que algunas de las partículas submicrométricas residuales de humo ácido permanecen en la corriente de gas que no se absorben en la disolución. Este ácido diluido recogido por el filtro de gas puede alimentarse hacia delante con agua de procedimiento tal como se muestra en los diagramas 1 y 2, o puede extraerse alternativamente de manera independiente para su uso como ácido diluido o neutralizarse para la eliminación de agua residual.

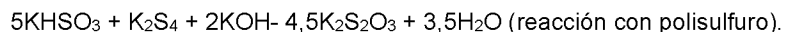
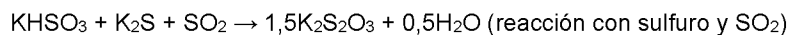
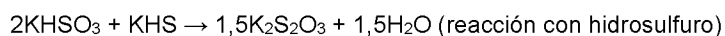
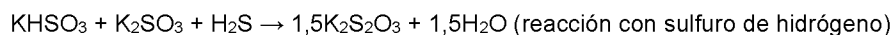
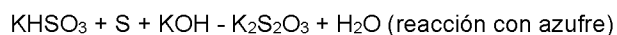
La siguiente etapa del procedimiento (etapa 4) implica la conversión de sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos producido en la etapa de absorción de SO₂ del procedimiento, en tiosulfato de potasio, por medio de la reacción con azufre adicional.

El azufre adicional puede ser azufre elemental que tiene una valencia química de 0. El azufre adicional también

puede ser azufre de sulfuro de hidrógeno que tiene una valencia química de -2 como gas o como líquido en una disolución a base de potasio como sulfuro de potasio y/o hidrosulfuro de potasio. El azufre adicional también puede ser una mezcla de azufre elemental y de sulfuro de hidrógeno con hidróxido de potasio como polisulfuro de potasio, que puede tener una valencia promedio entre 0 y -2.

Puede añadirse hidróxido de potasio o carbonato de potasio adicional según se requiera para mantener el pH del producto de reacción de tiosulfato de potasio y en el caso en el que el producto de reacción de tiosulfato de potasio tenga un pH elevado con KOH en exceso de la reacción con sulfuro de potasio, el tiosulfato de potasio puede recircularse a T-1 para la reacción con SO₂ para reducir el pH y consumir el KOH en exceso.

Las reacciones químicas para producir tiosulfato de potasio pueden representarse mediante las ecuaciones químicas:



En una realización (realización i), en esta etapa del procedimiento (etapa 4) se hace reaccionar sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos con azufre elemental adicional. Esta etapa puede llevarse a cabo en cualquier equipo de procedimiento que promueva la puesta en contacto de la mezcla de reacción con azufre elemental. El reactor (R-3) de tiosulfato de potasio/azufre es preferiblemente un reactor de tanque con agitación continua (CSTR).

La alimentación de azufre elemental, corriente (03), puede ser azufre sólido o líquido/fundido pero preferiblemente fundido de modo que la acción de agitación en el reactor rompa la alimentación de azufre fundido a medida que se enfría para formar pequeñas partículas sólidas de azufre. Las partículas de azufre pequeñas tienen ventajosamente un área superficial total grande disponible para la reacción con la disolución de tiosulfato de potasio en el reactor.

La mezcla de reacción es principalmente una disolución de tiosulfato de potasio que contiene sulfito de la corriente (11) de alimentación de sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos en el reactor (R-3) de tiosulfato de potasio/azufre. La reacción que tiene lugar está entre el componente de sulfito suministrado por el sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos y azufre elemental en la disolución de tiosulfato de potasio para producir tiosulfato de potasio adicional. El tiosulfato de potasio que se acumula se retira preferiblemente de manera continua del procedimiento continuo pero la reacción podría realizarse de manera discontinua si se desea.

Preferiblemente, el azufre se suspende en la disolución de reacción con acción de agitación en el CSTR. Alternativamente, el azufre puede hacerse reaccionar en un reactor de lecho fluidizado en el que el azufre está en suspensión en la disolución de reacción de tiosulfato de potasio por medio de una bomba de circulación o impulsor o impulsores de corriente ascendente. También alternativamente, el azufre puede estar en un lecho estático en el que la disolución de reacción de tiosulfato de potasio se hace circular a través del lecho.

La reacción puede llevarse a cabo a cualquier temperatura, pero la reacción es lenta y la reacción más rápida se favorece a temperaturas más altas. Preferiblemente, la temperatura de reacción se controla con serpentines de calentamiento a entre aproximadamente 70 y aproximadamente 105 °C, y más preferiblemente a aproximadamente 93-99 °C (de 200 a 210 °F) para velocidades de reacción óptimas con partículas de azufre sólidas y para limitar R-3 a presión de reactor baja o atmosférica. También pueden emplearse temperaturas de reactor más altas pero a temperaturas por encima de aproximadamente 121 °C (250 °F), el azufre está en estado fundido/líquido y se requiere una presión de reactor más alta y una agitación más alta para mantener el azufre fundido dispersado en pequeñas gotas.

El pH de la reacción se controla a neutro o ligeramente alcalino con la adición de hidróxido de potasio o carbonato de potasio, corriente (02C). Si se usa carbonato de potasio o si está presente cualquier carbonato residual del bisulfito de potasio producido, habrá CO₂ ventilado desde el reactor en la corriente (07). El pH está generalmente entre aproximadamente 5 y aproximadamente 9, preferiblemente entre aproximadamente 6 y aproximadamente 8.

En otra realización de esta etapa 4 (realización ii), esta etapa del procedimiento se realiza con gas de sulfuro de hidrógeno, y se lleva a cabo en cualquier equipo de procedimiento que promueva la puesta en contacto gas-líquido para la absorción y reacción de gas de H₂S con el tiosulfato de potasio más mezcla de reacción de sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos.

Preferiblemente, la disolución de absorción es principalmente una disolución de tiosulfato de potasio o una disolución de tiosulfato de potasio rica en sulfito que contiene algo de sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos, esta disolución se controla preferiblemente a pH neutro o ligeramente alcalino. La temperatura de reacción se controla con enfriamiento del procedimiento preferiblemente por encima de aproximadamente 50 °C (120 °F) para minimizar la condensación de hidrocarburos y preferiblemente por debajo de aproximadamente 82 °C (180 °F) para limitar la humedad en el gas de ventilación de T-3 no absorbido. El pH está generalmente entre aproximadamente 5 y aproximadamente 9, preferiblemente entre aproximadamente 6 y aproximadamente 8.

Preferiblemente, la absorción y reacción de gas de H₂S se lleva a cabo en una torre absorbidora empaquetada denominada torre (T-3) absorbidora de sulfuro de hidrógeno en la figura 1. La corriente (03) de gas de alimentación de H₂S puede consistir en el 100 % de gas de H₂S con respecto a corrientes de gas que contienen menos del 1 % de H₂S. Preferiblemente, la corriente de gas de H₂S es una corriente de gas de H₂S concentrada que contiene el 50 % o más de H₂S y se denomina gas ácido en plantas de gas y refinerías que proceden de unidades de amina usadas para retirar H₂S de corrientes de hidrocarburos. La absorción y reacción es selectiva para H₂S y rechaza CO₂ e hidrocarburos que pueden estar en el H₂S, corriente (03) de alimentación de gas ácido a T-3.

Esta realización del procedimiento, etapa 4, para la absorción y reacción selectivas del H₂S con sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos para producir tiosulfato de potasio puede usarse en aplicaciones especiales para la recuperación y retirada de H₂S de corrientes de gas. El uso de sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos como agente de absorción selectivo, no regenerativo para H₂S puede usarse como alternativa de procedimiento para el tratamiento de aminas de corrientes que contienen H₂S. En muchas ubicaciones pequeñas y remotas que no tienen las utilidades e infraestructura requeridas para soportar una operación de procedimiento de tratamiento de aminas regenerativo, el sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos puede importarse o producirse en el sitio para su uso como reactivo de recuperación de H₂S no regenerativo que produce tiosulfato de potasio. Esta etapa del procedimiento también puede usarse en plantas de gas y refinerías grandes en lugar de unidades de amina para descargar la capacidad de tratamiento de aminas y el gas ácido producido mediante el tratamiento de aminas que va a las unidades de recuperación de azufre y, por tanto, aumentar la capacidad global de tratamiento de aminas y recuperación de azufre.

En grandes operaciones de recuperación de azufre que se hallan normalmente en refinerías de petróleo y plantas de gas, este procedimiento de tiosulfato de potasio puede usarse para complementar o sustituir operaciones de recuperación de azufre que dan como resultado una capacidad de recuperación de azufre total aumentada u operaciones de recuperación de azufre alternativas para la instalación.

El gas de H₂S/ácido que porta azufre puede desviarse alternativamente desde las principales unidades de recuperación de azufre de Claus a un incinerador para su combustión para formar una corriente de gas de SO₂. Esto descarga de manera efectiva la SRU de Claus principal para obtener más capacidad total de recuperación de azufre para la instalación. Además, dirigiendo el gas de H₂S/ácido a la T-3, el absorbedor de H₂S se descarga el gas de H₂S adicional que va a las SRU de Claus. El tratamiento del gas de purga de Claus incinerado en la etapa de absorción de SO₂ del procedimiento elimina la necesidad de otros procedimientos que requieran más unidades de tratamiento de gas de cola de Claus regenerativas, tales como unidades SCOT que normalmente recirculan gas de H₂S/ácido de vuelta a la SRU de Claus, lo que reduce la capacidad de la SRU de Claus.

En otra realización (realización iii), esta etapa del procedimiento (etapa 4) para hacer reaccionar sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos se realiza con polisulfuro de potasio.

En aún otra realización (iv), se usa sulfuro de potasio, mientras que en la realización (v), se usa bisulfuro de potasio.

Cualquiera de estas realizaciones puede llevarse a cabo en un equipo de procedimiento que promueva el mezclado de la mezcla de reacción. Esta es una reacción líquido-líquido que tiene lugar mucho más rápidamente que con azufre elemental que es una reacción sólido-líquido. En este caso de reacción líquido-líquido, no se requieren una temperatura de reacción elevada y un mezclado fuerte. El pH de la reacción se controla a neutro o ligeramente alcalino con la adición de hidróxido de potasio o carbonato de potasio, corriente (02C). Si se usa carbonato de potasio o si está presente cualquier carbonato residual a partir del sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos producidos, habrá CO₂ ventilado desde el reactor en la corriente (07). El pH está generalmente entre aproximadamente 5 y aproximadamente 9, preferiblemente entre aproximadamente 6 y aproximadamente 8.

La etapa final es la recuperación del producto de tiosulfato de potasio, es decir, la separación del tiosulfato de potasio del procedimiento para obtener un producto que puede almacenarse, transportarse y venderse. Esta etapa de recogida del tiosulfato de potasio puede comprender opcionalmente de manera adicional concentrar la disolución de tiosulfato de potasio. Si se concentra la disolución de tiosulfato de potasio, esto se realiza preferiblemente mediante la eliminación de agua en exceso de la disolución por ebullición o evaporación para producir una disolución concentrada o un producto seco de tiosulfato de potasio, si es necesario. La disolución de tiosulfato de potasio se

concentra normalmente hasta una concentración de disolución de aproximadamente el 50 % o ligeramente mayor que tiene una concentración total de azufre de aproximadamente el 17 % de S usando un evaporador o un concentrador (E-4) de disolución.

5 El grado de concentración requerido para producir tiosulfato de potasio a una concentración de aproximadamente el 17 % de S depende de la cantidad de agua en exceso que está presente en la alimentación de sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos/tiosulfato de potasio rico en sulfito obtenida en la etapa 3, y en las corrientes de alimentación de azufre añadidas en la etapa 4 del procedimiento. El azufre elemental no contiene agua y puede eliminar la necesidad de la etapa de concentración para producir una disolución concentrada de tiosulfato de potasio si la alimentación de sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos a la etapa tres está suficientemente concentrada. La alimentación de gas de H_2S o disolución de polisulfuro a la tercera etapa añade agua al tiosulfato de potasio producido y generalmente requiere concentración en la etapa final del procedimiento para retirar el agua en exceso.

15 Aunque no es típico, la concentración de la disolución de tiosulfato de potasio puede lograrse limitando el enfriamiento y permitiendo que la temperatura en T-1 y T-2 sea suficientemente alta para permitir que el agua salga en el gas de chimenea de ventilación como vapor de agua. Esto permite la producción de una disolución concentrada de sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos.

20 Adicionalmente, la disolución de sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos-absorción de SO_2 en T-1 y T-2 puede convertirse en disolución de tiosulfato de potasio-absorción de SO_2 si se desea permitiendo y controlando la recirculación de tiosulfato de potasio entre T-1, T-2 y T-3 o R-3 a través de las corrientes (11, 12 y 15). Este modo de funcionamiento de tiosulfato de potasio-absorción de SO_2 transporta la disolución de tiosulfato de potasio al sistema de absorción de gas de SO_2 de T-1 y T-2 para permitir la evaporación del agua en exceso en la corriente (06, 16) de gas de chimenea de ventilación. La absorción de SO_2 por la disolución de tiosulfato de potasio en T-1, T-2 produce una disolución de tiosulfato de potasio rica en sulfito que se recircula de vuelta a T-3 o R-3 para la reacción del sulfito para producir tiosulfato de potasio adicional con bajo contenido en sulfito.

30 Un beneficio adicional de utilizar disolución de tiosulfato de potasio en T-1 y T-2 es la menor formación de sulfato provocada por la oxidación parcial del componente de sulfito en la disolución de absorción de tiosulfato de potasio por el oxígeno residual en la corriente (01) de gas de combustión de SO_2 . Se realiza una oxidación más baja a partir de una concentración de sulfito más baja en la disolución de tiosulfato de potasio y posiblemente también a partir del componente de tiosulfato de potasio en el tiosulfato de potasio que actúa como un inhibidor de la oxidación. Otro beneficio es la capacidad de redistribuir la alcalinidad entre las disoluciones de procedimiento de la etapa dos y la etapa tres. Cualquier alcalinidad en exceso que entra en la etapa tres puede redistribuirse a la etapa dos en la corriente (12) hasta donde se requiera la mayor parte de la alcalinidad para la absorción de SO_2 y luego recircular de vuelta a la etapa tres en la corriente (11).

40 Una concentración menor de tiosulfato de potasio puede mantener algo de sulfato de potasio en disolución. Sin embargo, el tiosulfato de potasio concentrado tiene una baja tolerancia para el sulfato de potasio en disolución. Después de concentrar, la disolución de tiosulfato de potasio puede enfriarse antes de enviarse a almacenamiento en la corriente (08). Al enfriar, cualquier cantidad significativa de sulfato de potasio por encima de su límite de solubilidad de aproximadamente el 0,9 % se cristalizará y abandonará la disolución. Los cristales de sulfato de potasio, si los hay, pueden separarse por filtración de la disolución concentrada de tiosulfato de potasio y procesarse como un producto independiente si se desea.

50 Tal como se ha descrito anteriormente, el volumen de producción de bisulfito de potasio y tiosulfato de potasio puede aumentarse desviando o añadiendo más corrientes de alimentación que contienen azufre al equipo o incinerador de gas de combustión de SO_2 para aumentar la producción de SO_2 . Una de las corrientes de gas de alimentación al incinerador es de la salida de gas no absorbido de T-3, corriente (07). El gas de H_2S en exceso a T-3 ayuda a producir tiosulfato de potasio con baja concentración de sulfito residual y el H_2S en exceso en la corriente (07) aumenta la generación de gas de combustión de SO_2 .

55 La presente invención proporciona además la producción continua de tiosulfato de potasio (A) proporcionando una corriente (01) de gas que contiene dióxido de azufre y base (02) que contiene potasio a al menos una torre (T-1, T-2) de absorción, mientras que absorbe el gas en una disolución (10, 15) de absorción que contiene sulfito y/o tiosulfato, que se hace circular por la torre (T-1, T-2) de absorción, y (B) retirando parte de la disolución de absorción para obtener una disolución (11) que contiene sulfito de potasio para (C) hacer reaccionar la disolución (03) que contiene sulfito de potasio con azufre, sulfuro de hidrógeno, sulfuro de potasio, bisulfuro de potasio y/o polisulfuro de potasio con la adición de base (02) de potasio adicional si se requiere para obtener tiosulfato de potasio en un recipiente (T-3, R-3), recuperar tiosulfato (09) de potasio, y (D) opcionalmente concentrar el tiosulfato de potasio en un intercambiador (E-4) de calor para obtener tiosulfato (08) de potasio concentrado.

65 La presente invención proporciona además la producción continua de sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos (A) proporcionando una corriente (01) de gas que contiene dióxido de azufre y base (02) que contiene potasio a al menos una torre (T-1, T-2) de absorción, mientras que se absorbe el gas en una disolución (10,

15) de absorción que contiene sulfito, disolución de absorción que se hace circular por la torre (T-1, T-2) de absorción, y (B) retirando parte de la disolución de absorción para obtener una disolución (11) que contiene sulfito de potasio/bisulfito de potasio y (D) opcionalmente concentrando el sulfito de potasio/bisulfito de potasio en un intercambiador (E-4) de calor para obtener sulfito de potasio/bisulfito (08) concentrado.

5

Las realizaciones y preferencias descritas para el procedimiento, y tal como se ejemplifican mediante la descripción de los dibujos, se aplican a la descripción del procedimiento continuo proporcionada en los dos párrafos anteriores.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar tiosulfato de potasio, que comprende las siguientes etapas:
 - 5 Etapa (1a): proporcionar una disolución de hidróxido de potasio para neutralizar componentes que forman ácidos;
 - Etapa (1b): proporcionar una disolución que entra en contacto con SO₂, que contiene al menos algo de sulfito de potasio o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos;
 - 10 Etapa (2): proporcionar gas de dióxido de azufre;
 - Etapa (3): hacer reaccionar las disoluciones de la etapa 1(a) y la etapa (1b) con el gas de la etapa (2) para absorber el gas de SO₂ y para formar una mezcla de reacción que comprende sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de sulfito de potasio y bisulfito de potasio;
 - 15 Etapa (4): añadir un compuesto que contiene azufre o sulfuro que contiene azufre que tiene el estado de oxidación de 0, -2 o de entre 0 y -2 a la mezcla de reacción y opcionalmente hidróxido de potasio o carbonato de potasio, y hacer reaccionar la mezcla en condiciones adecuadas para formar tiosulfato de potasio; y
 - 20 Etapa (5): recuperar el tiosulfato de potasio y opcionalmente concentrar el tiosulfato de potasio.
2. Procedimiento para preparar sulfito de potasio, bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos, que comprende las siguientes etapas:
 - 25 Etapa (1a): proporcionar una disolución de hidróxido de potasio para neutralizar componentes que forman ácidos;
 - Etapa (1b): proporcionar una disolución que entra en contacto con SO₂, que comprende al menos sulfito de potasio;
 - 30 Etapa (2): proporcionar gas de dióxido de azufre;
 - Etapa (3): hacer reaccionar estos para formar una mezcla de reacción que comprende sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos, y
 - 35 Etapa (4) recuperar el sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos.
3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gas de dióxido de azufre se origina a partir del quemado de azufre con oxígeno; dióxido de azufre del gas de cola o gas de cola incinerado, operación de coquización, o convirtiendo sulfuro de hidrógeno en dióxido de azufre.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la eficiencia de absorción de SO₂ se mantiene con la adición de hidróxido de potasio alcalino para mantener el pH de la disolución en el intervalo de un pH de entre aproximadamente 5 y aproximadamente 10, preferiblemente entre 7 y 9.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, en el caso de que el gas de SO₂ contenga CO₂, la disolución que entra en contacto con SO₂ en la etapa (3) se controla a un pH de menos de aproximadamente 8,5.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento se usa como sistema de absorción y lavado químico de gas de SO₂, como unidad de tratamiento de gas de cola (TGTU) o como sistema de desulfurización de gases de combustión (FGD) para tratar y limpiar corrientes de gases que contienen componentes de azufre antes de descargarse a la atmósfera.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3-6, en el que en la etapa (4), el componente de sulfito de la etapa (3) se hace reaccionar con compuestos que contienen azufre o sulfuro para producir tiosulfato de potasio adicional, en el que los compuestos que contienen azufre o sulfuro que se utilizan en la reacción de conversión se seleccionan de compuestos que contienen azufre que contienen azufre que tiene el estado de oxidación de 0, -2, o un valor entre 0 y -2, que incluye azufre elemental (S), sulfuro de hidrógeno (H₂S), sulfuro de potasio (K₂S), hidrosulfuro de potasio o bisulfuro de potasio y polisulfuro de potasio (K₂S_x para de x>1 a x=5).
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3-7, en el que se recupera el tiosulfato de potasio que tiene una concentración de aproximadamente el 40 % en peso o mayor, sin etapa de

concentración.

9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento es un procedimiento continuo.

10. Procedimiento para la producción de tiosulfato de potasio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3-9,

(A) proporcionando una corriente (01) de gas que contiene dióxido de azufre y una base (02) que contiene potasio a al menos una torre (T-1, T-2) de absorción, mientras que se absorbe el gas en una disolución de absorción que contiene al menos algo de sulfito, o bisulfito (10, 15), disolución de absorción que se hace circular por la torre (T-1, T-2) de absorción, y

(B) retirando parte de la disolución de absorción para obtener una disolución (11) que contiene sulfito de potasio para

(C) hacer reaccionar la disolución que contiene sulfito de potasio con azufre, sulfuro de hidrógeno, polisulfuro, sulfuro y/o bisulfuro (03) con la adición de base (02) de potasio adicional si se requiere para obtener tiosulfato de potasio en un recipiente (T-3, R-3), recuperando tiosulfato (09) de potasio, y

(D) concentrar opcionalmente el tiosulfato de potasio en un intercambiador (E-4) de calor para obtener tiosulfato (08) de potasio concentrado.

11. Procedimiento para la producción de sulfito de potasio, o bisulfito de potasio o una mezcla de los mismos según una cualquiera de las reivindicaciones 2-6,

(A) proporcionando una corriente (01) de gas que contiene dióxido de azufre y una base (02) que contiene potasio a al menos una torre (T-1, T-2) de absorción, mientras que se absorbe el gas en una disolución de absorción que contiene al menos algo de sulfito o bisulfito (10, 15), disolución de absorción que se hace circular por la torre (T-1, T-2) de absorción, y

(B) retirando parte de la disolución de absorción para obtener una disolución (11) que contiene sulfito de potasio, bisulfito de potasio o mezclas de los mismos para (D) concentrar opcionalmente el sulfito de potasio, bisulfito de potasio o mezclas de los mismos en un intercambiador (E-4) de calor

para obtener sulfito (08) de potasio, bisulfito de potasio concentrados o mezclas de los mismos, en el que la concentración de sulfito de potasio, bisulfito de potasio o mezclas de los mismos es de entre el 35 % y el 41 %.

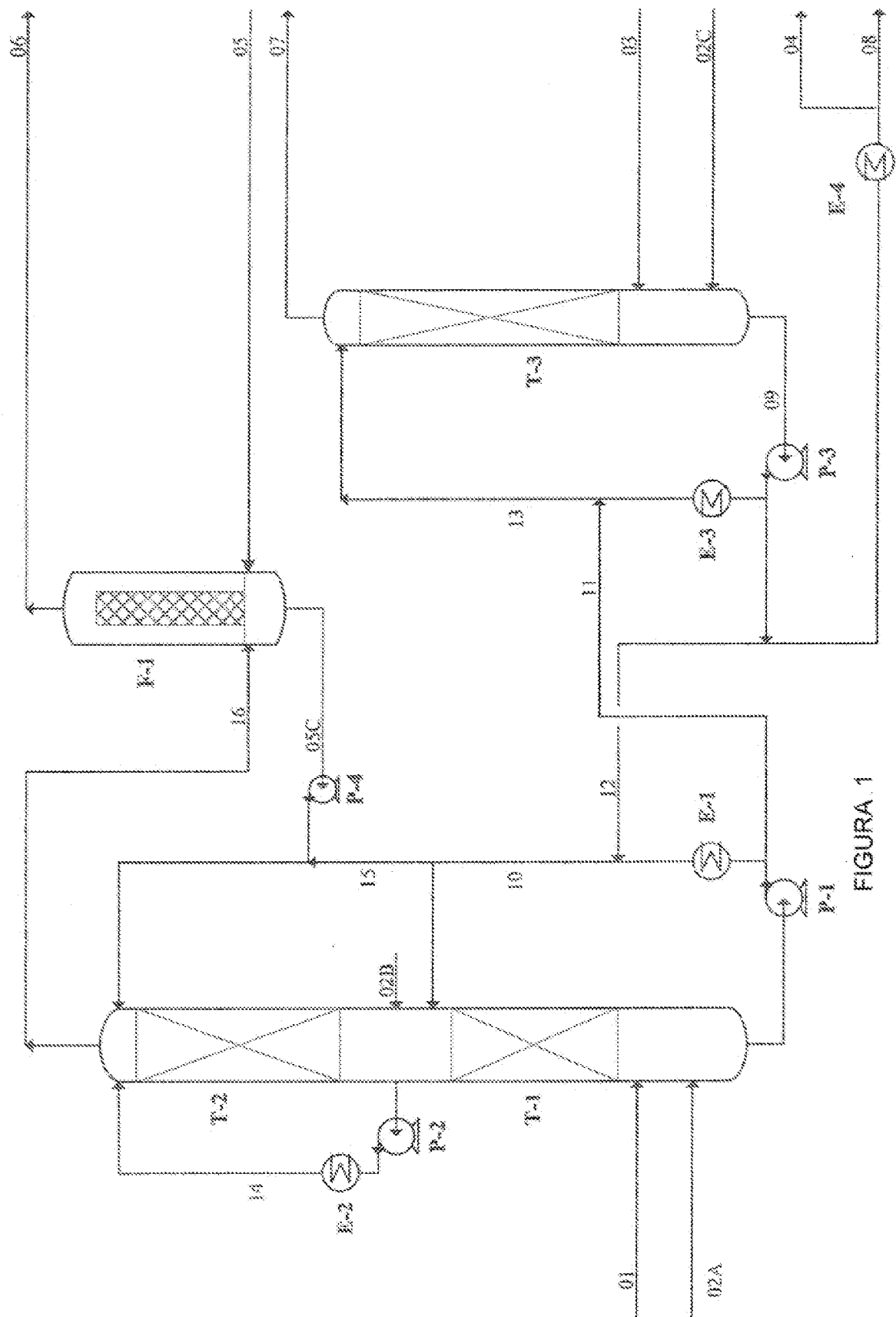


FIGURA 1

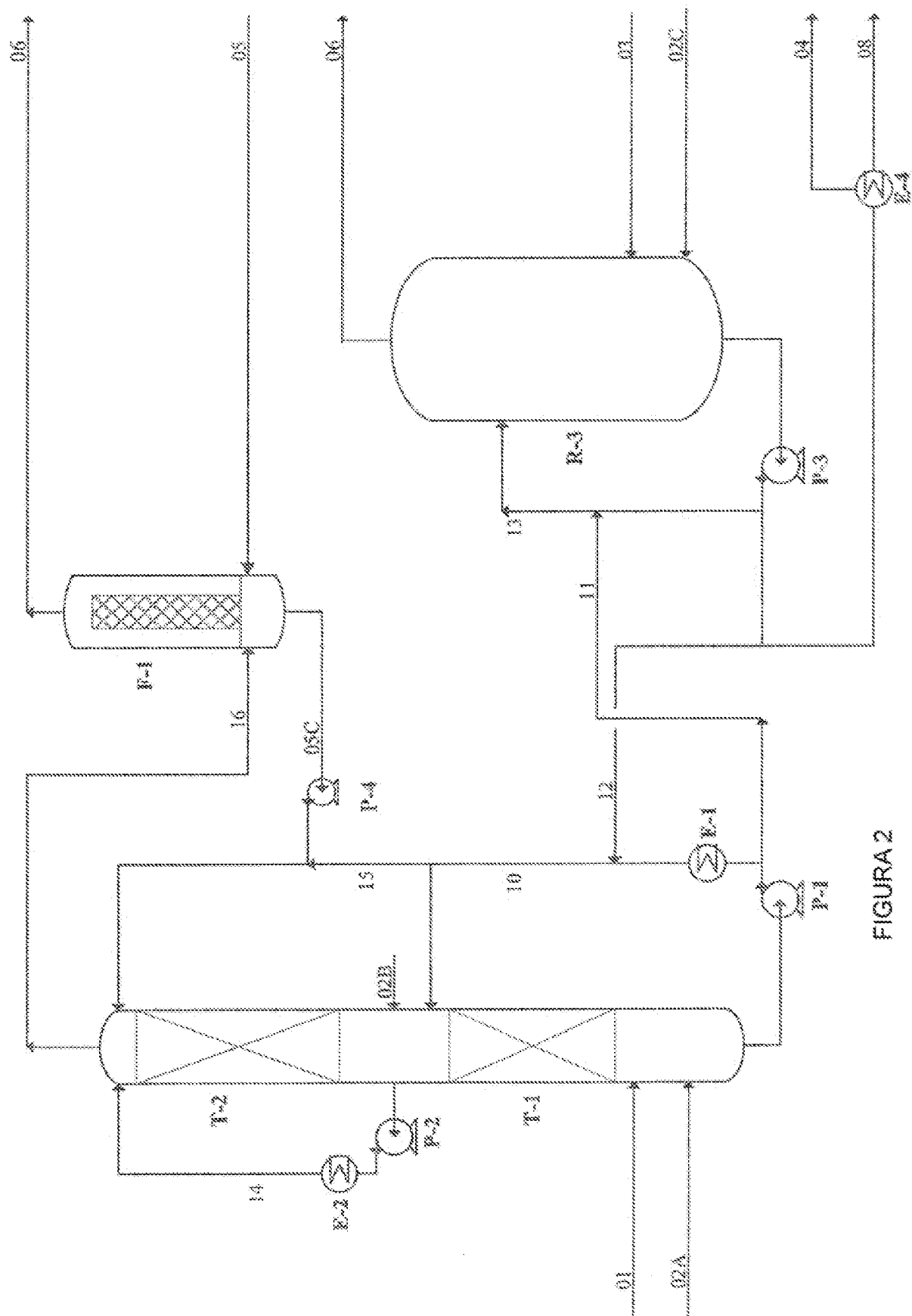


FIGURA 2