



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 545 351

51 Int. Cl.:

B01D 53/047 (2006.01) B01D 53/04 (2006.01) C01B 3/02 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 03.08.2012 E 12750863 (8)
 (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 03.06.2015 EP 2739373

54) Título: Regeneración de adsorbentes de gas

(30) Prioridad:

03.08.2011 NL 2007218

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 10.09.2015

(73) Titular/es:

STICHTING ENERGIEONDERZOEK CENTRUM NEDERLAND (100.0%) Westerduinweg 3 1755 LE Petten, NL

(72) Inventor/es:

COBDEN, PAUL DEAN; VAN DIJK, HENDRICUS ADRIANUS JOHANNES y WALSPURGER, STÉPHANE

(74) Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

S 2 545 351 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

Regeneración de adsorbentes de gas.

5 Campo de la invención

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

[0001] La invención pertenece al campo de la eliminación de gases ácidos por adsorción, por ejemplo en los procesos de desplazamiento del gas del agua (WGS). La invención se refiere en particular a la desorción selectiva de gases ácidos adsorbidos de los adsorbentes utilizados en dichos procesos.

Antecedentes de la invención

[0002] En US 6,322,612 (Air Products) se describe un proceso de adsorción por presión o por oscilación de vacío y el equipo utilizado para la separación y recuperación de determinados componentes gaseosos, tales como dióxido de carbono procedente de mezclas de gas caliente que contienen vapor de agua. El proceso comprende el hacer reaccionar la mezcla de gas de alimentación a una temperatura de entre 150 y 450°C en una columna de adsorción que contiene un adsorbente. El adsorbente puede ser alúmina promovida por sodio o hidrotalcita promovida por potasio, y adsorbe el dióxido de carbono. El adsorbente se regenera mediante la despresurización y la posterior purga de la columna de absorción con vapor para retirar un efluente que comprende una mezcla de dióxido de carbono y posiblemente otros componentes adsorbibles, además de H₂O. A continuación, se presuriza la columna de adsorción mediante la introducción de un gas libre de dióxido de carbono. Los pasos se repiten de manera cíclica.

[0003] WO 2010/059052 describe un proceso de desplazamiento del gas del agua mejorado por sorción (SEWGS) para producir hidrógeno y dióxido de carbono, así como sulfuro de hidrógeno, donde el dióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno son adsorbidos por un adsorbente de hidrotalcita promovida por álcali. Así, el dióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno son extraídos del adsorbente de forma simultánea.

[0004] En estos y en otros procesos ya existentes en la técnica que utilizan adsorbentes ácidos, los componentes gaseosos ácidos tales como el dióxido de carbono, el sulfuro de hidrógeno y similares acaban en la misma corriente de producto (o efluente), lo que dificulta la reutilización o la purificación de estas corrientes. El problema que resolverá la invención es la eliminación gradual y selectiva de especies ácidas gaseosas en adsorbentes utilizados para producir mezclas de gas deseables, en especial aquellas que contienen hidrógeno.

Resumen de la invención

[0005] La invención pertenece a un proceso para la eliminación selectiva de componentes gaseosos ácidos, en particular dióxido de carbono (CO2) y sulfuro de hidrógeno (H₂S), de un adsorbente que ha adsorbido esos componentes gaseosos como resultado del contacto de dicho adsorbente con un gas de alimentación que contiene estas especies gaseosas ácidas. El proceso de la invención permite obtener un gas deseado cuyos componentes gaseosos han sido eliminados en una alta proporción. Además, el proceso permite el tratamiento por separado y, si es necesario, la utilización por separado, de los componentes ácidos en pasos posteriores. Asimismo, el proceso de la invención da lugar a zonas de transferencia de masa diferenciadas para los componentes ácidos CO_2 y H_2S durante la fase posterior de alimentación del proceso cíclico, en la que la zona de transferencia de masa del H_2S se localiza arriba de la del CO_2 . Esto permite la eliminación mejorada del H_2S , así como una mayor eficiencia del proceso.

Descripción detallada de la invención

[0006] La invención se refiere a un procedimiento para eliminar de forma selectiva una primera especie gaseosa ácida y una segunda especie gaseosa ácida de un adsorbente que ha estado en contacto con un gas de alimentación que contiene las mencionadas especies gaseosas primera y segunda, procedimiento que comprende los siguientes pasos:

- (a) someter el adsorbente a un primer gas de purga, donde dicho primer gas de purga no contiene dicha primera especie gaseosa ácida y contiene dicha segunda especie gaseosa ácida a una presión parcial que es al menos la presión parcial de dicha segunda especie gaseosa en dicho gas de alimentación;
- (b) posteriormente, someter el adsorbente a un segundo gas de purga, donde dicho segundo gas de purga no contiene dicha primera especie gaseosa y, si contiene dicha segunda especie gaseosa, la contiene a una presión parcial que es inferior a la presión parcial de dicha segunda especie gaseosa en dicho gas de alimentación.
- [0007] La invención se refiere, además, a un proceso para producir un gas deseado, como un gas que contenga hidrógeno, mediante la reacción de un gas de alimentación para producir dicho gas deseado así como dos o más especies gaseosas ácidas, donde el gas de alimentación se hace reaccionar en presencia de un adsorbente capaz de adsorber dos o más de dichas especies gaseosas ácidas y, posteriormente, mediante la eliminación de dichas dos o más especies gaseosas ácidas de dicho adsorbente. Para esta eliminación de los componentes ácidos se emplea el proceso definido anteriormente. El proceso se describe con mayor detalle más adelante.

[0008] Las especies gaseosas ácidas primera y segunda, así como otras opcionales, incluyen y pueden ser seleccionadas de entre dióxido de carbono, monóxido de carbono, óxidos sulfúricos, óxidos de nitrógeno, sulfuro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno (ácido clorhídrico) y otros haluros de hidrógeno, cianuro de hidrógeno y similares. El sulfuro de carbonilo (COS) y el disulfuro de carbono (CS₂), que se pueden convertir en H₂S en condiciones de adsorción y/o desorción, se consideran equivalentes del H₂S y, por lo tanto, también están incluidos en el término "especies gaseosas ácidas". Asimismo, haluros como el cloro (Cl₂) y el bromo, al igual que el oxígeno (O₂) y el agua (H₂O), se pueden considerar y tratar como especies ácidas a efectos de la invención.

[0009] En una forma de realización particularmente útil de la invención, la primera especie gaseosa ácida comprende sulfuro de hidrógeno (H₂S) y la segunda especie gaseosa ácida comprende dióxido de carbono (CO₂). Se ha observado que la adsorción de H₂S, cuando se lleva a cabo mediante el transporte del gas de alimentación a través de un contenedor, tal como un reactor de lecho empaquetado, que contiene el adsorbente, tiene lugar predominantemente en la parte superior del contenedor, lo que permite una eliminación más eficaz del H₂S que se puede realizar específicamente en esta parte superior. Esto resulta especialmente provechoso al llevar a cabo la desorción en modo a contracorriente. Un ejemplo en el que dicha eliminación eficaz del H₂S puede ser útil es cuando se desea una eliminación completa del H₂S y una eliminación tan solo parcial del CO y/o del CO₂ de un gas de alimentación, como el sintegás originado por la gasificación de biomasa, para su posterior uso en la producción de combustible o productos químicos.

10

15

45

50

55

60

65

20 [0010] De este modo, el gas de alimentación del que se absorben los dos o más componentes ácidos puede ser cualquier gas que contenga dos o más componentes gaseosos ácidos a cualquier nivel. Por ejemplo, el sulfuro de hidrógeno (o sus equivalentes, el COS y el CS₂) puede estar presente a niveles que van de 10 ppm a 5 vol.% (50,000 ppm), en particular de 50 ppm a 10000 ppm (1 vol.%), y más en particular de 100 a 5000 ppm, especialmente de 200 a 2000 ppm. Se pueden aplicar niveles similares al cloruro de hidrógeno, fluoruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno, 25 cianuro de hidrógeno, óxidos de nitrógeno, óxidos sulfúricos, halógenos, agua y oxígeno. El dióxido de carbono también puede estar presente a estos niveles, pero también a niveles más altos hasta, por ejemplo, 50 vol.%. Así, los niveles de dióxido de carbono pueden ser de 10 hacia arriba o incluso de 1000 ppm hasta 50 vol.%, en particular de 5,000 ppm (0,5 vol.%) hasta 30 vol.%. Además de las especies ácidas, otros componentes no ácidos pueden estar presentes, incluyendo el hidrógeno (por ejemplo, de 0.5 a 50 vol.%), el monóxido de carbono, por ejemplo, de 1 a 50 vol.%, el agua 30 (vapor, por ejemplo, de 2 a 50 vol.%), y también cualquier cantidad de especies gaseosas inertes como nitrógeno, aire o gases nobles (argón, helio etc.). La proporción de volumen de H2O a CO de la alimentación será por lo general de 1.5 como mínimo, preferiblemente al menos 2.0.

[0011] Se eliminará el primer componente gaseoso ácido (especies ácidas) del primer gas de purga para permitir una desorción eficaz del primer componente ácido del adsorbente. Típicamente, la primera especie ácida será sulfuro de hidrógeno y, en esos casos, se debería eliminar o retirar de forma sustancial el H₂S del primer gas de purga. Esto significa que la presión parcial del H₂S será menor que la mitad de la presión parcial del H₂S en el gas de alimentación, preferiblemente menos de un 10%, y de forma más preferible menos de un 1% de la misma. En términos absolutos, esto puede significar un nivel inferior a 50 ppm, preferiblemente menor que 10 ppm y en particular menor que 2 ppm de H₂S.
El límite superior específico se determina mediante los niveles presentes en el gas de alimentación y los requisitos de pureza de las fracciones de gas deseadas.

[0012] Por otro lado, el primer gas de purga debería contener un nivel suficiente del segundo componente ácido para prevenir la desorción sustancial del segundo componente ácido en esta fase y, de este modo, para permitir una desorción selectiva por separado. En particular, la presión parcial del segundo componente ácido en el primer gas de purga debería ser, preferiblemente, al menos igual a la presión parcial de este segundo componente ácido en el gas de alimentación, de forma más preferible al menos 50% más alto. Por ejemplo, cuando el segundo gas ácido es CO₂, y el gas de alimentación contiene 20% (por vol.) de CO₂, el primer gas de purga debería contener al menos 20%, preferiblemente al menos 30% de CO₂, si los dos gases se usan a la misma presión. Si el gas de alimentación contiene 20% de CO₂ y se aplica a una presión de, por ejemplo, 20 bar, y el gas de purga se aplica a una presión de 10 bar, el primer gas de purga debería contener al menos 40%, preferiblemente al menos 60%, de CO₂. El resto del gas de purga consiste preferiblemente en otros gases, en particular no ácidos, y especialmente nitrógeno, agua (vapor) o metano.

[0013] Antes de llevar a cabo el primer paso de purga (a), resulta provechoso realizar una fase de aclarado que asegura que la emisión de gas del primer paso de purga (desorción) no contiene cantidades apreciables de componentes deseados no adsorbidos. En dicho paso de aclarado, el adsorbente entra en contacto con un gas de aclarado, que no contiene el primer componente ácido (por ejemplo, H₂S) y que, preferiblemente, no contiene altos niveles del segundo componente ácido. En particular, la segunda especie gaseosa ácida (por ejemplo, CO₂) está presente a una presión parcial que es inferior al presión parcial de esta segunda especie gaseosa en el gas de alimentación. Preferiblemente, el gas de aclarado es vapor, nitrógeno o una combinación de estos, que puede contener bajos niveles de CO₂. La presión absoluta aplicada en el paso de aclarado es, preferiblemente, la misma que la presión absoluta del paso de adsorción, o una presión inferior.

[0014] Después del primer paso de purga, el adsorbente se somete a su vez a un segundo gas de purga. La composición del segundo gas de purga es menos crucial que la del primer gas de purga. No obstante, se prefiere que el segundo gas de purga no contenga niveles apreciables de las especies gaseosas primera y segunda, en particular de

H₂S y CO₂. Así, el nivel de la primera especie ácida (H₂S) es preferiblemente menor que el 10% del nivel en el gas de alimentación, y/o preferiblemente menor de 50 ppm, especialmente menor de 10 ppm. El nivel de la segunda especie ácida (CO₂) es preferiblemente inferior a la presión parcial del CO₂ en el gas de alimentación y menor que la mitad del nivel de CO₂ en el primer gas de purga. De forma alternativa, o además, el nivel de la segunda especie ácida es preferiblemente inferior a 2 vol.%, de forma más preferible inferior a 0.5 vol.% y de la forma más preferible inferior a 0.1 vol.% (1000 ppm). De forma preferible, el segundo gas de purga consiste predominantemente en agua (vapor) y/o nitrógeno. En caso de que el segundo componente ácido sea dióxido de carbono, el segundo gas de purga es preferiblemente vapor, esto es, al menos 25 vol.%, preferiblemente al menos 50 vol.%, y el resto, si lo hay, gases no ácidos tales como nitrógeno, aire, argón o similares.

10

15

[0015] El proceso de la invención puede utilizarse para eliminar componentes ácidos de diversas mezclas gaseosas, en especial mezclas gaseosas que contienen hidrógeno. Entre los ejemplos se incluyen varias formas de gas de síntesis ("sintegás"), tales como el sintegás derivado de la biomasa (H₂S bajo), el sintegás derivado del carbón (H₂S medio), el sintegás derivado del coque de petróleo (H₂S), gas de agua (principalmente H₂ y CO), gas de agua desplazado (principalmente H₂O, H₂ y CO₂), gas reformado con vapor (también principalmente H₂ y CO), todos los cuales pueden contener niveles variables de H₂O, CO₂ y nitrógeno, y cantidades menores de otros componentes tales como hidrocarburos (por ejemplo, CH₄), oxígeno, H₂S, COS (sulfuro de carbonilo), HCN etc. Otro ejemplo es el gas derivado del proceso Claus (Planta Claus) (también conocido como gas de cola), (H₂S alto, CO₂ bajo), en particular un gas de cola que ha sido sometido a otro gas procedente de un generador de gas de reducción (RGG), y más en particular a un gas de cola que ha sido sometido a un generador de gas de reducción y a una unidad de hidrólisis/hidrogenación. La eliminación de dióxido de carbono de una mezcla gaseosa obtenida por desplazamiento de agua y los costes que conlleva están descritos en Wright et al. Energy Procedia 1 (2009), 707-714, así como en WO 2010/059052.

25

20

[0016] Otro ejemplo de gases cuyos componentes ácidos pueden ser adsorbidos y desorbidos de forma selectiva incluye un proceso de producción de halógenos que implica la conversión de HCl con oxígeno para producir cloro (Cl_2) y agua, donde los componentes adsorbidos libremente como el HCl o el oxígeno se dessorben primero utilizando un primer gas de purga que comprende cloro o, preferiblemente, vapor, y luego se desorben componentes más fuertemente adsorbidos tales como el H_2O preferiblemente utilizando oxígeno, aire o gas inerte, como el N_2 , preferiblemente a una presión inferior, tal y como se describe en el presente documento.

30

[0017] Otros procesos donde uno de los productos de una reacción química es el vapor son también parte de la presente invención.

Tales procesos incluyen los siguientes procesos de deshidratación:

35

- producción de éter dimetílico a partir de metanol o, alternativamente, la producción de otros éteres a partir de los alcoholes correspondientes.
- producción de ésteres a partir de ácidos carboxílicos y alcoholes,
- producción de urea a partir de CO₂ y NH₃,
- producción de metanol a partir de mezclas de sintegás,
- producción de hidrocarburos, tales como metano, parafinas y olefinas, a partir de mezclas de sintegás.

40

45

[0018] En todos estos procesos, primero se desorben los componentes de adsorción débil con un primer gas de purga, preferiblemente uno que incluya vapor, y luego se desorben los componentes de adsorción más fuerte, tales como el H_2O , preferiblemente utilizando oxígeno, aire o un gas inerte como el nitrógeno, preferiblemente a una presión inferior (adsorción por oscilación de presión, PSA), tal y como se describe en este documento.

50

[0019] Las formas de realización específicas del proceso de la invención incluyen la eliminación de CO, CO₂ y/o H2_S del sintegás (general), del sintegás derivado de la biomasa, del sintegás derivado del carbón y del gas derivado de procesos Claus, con las composiciones en vol% como se indican en la Tabla 1. Los gases "inertes" aquí mencionados incluyen el nitrógeno, los gases nobles y similares; el H₂S incluye COS y CS₂.

Tabla 1

	H ₂	CO	CO	H ₂ O	Ch ₄	inerte	H ₂ S
Sintegás general	25-45	20-60	5-25	2-30	0-15	0.5-5	0.01-1
Derivado de la biomasa	30-45	20-30	15-25	2-10	5-15	2-5	0.002-0.05
Derivado del carbón	25-30	30-60	5-15	2-30	0-5	0.5-5	0.2-1
Gas derivado de un proceso Claus	0.2-5	0-1	1-10	15-50	0-1	40-75	# 0.5-5

#: Estos valores pueden variar, dependiendo de si el gas del proceso Claus ha sido sometido a un generador de gas de reducción (RGG) y/o a hidrólisis/hidrogenación

[0020] En una forma de realización preferida de la invención, el gas de alimentación comprende monóxido de carbono y agua, como el gas de alimentación para la reacción de desplazamiento del gas deñ agua (WGS) (CO + H₂O → CO₂ + H₂). En particular, la concentración de agua del gas de alimentación para un proceso de desplazamiento del gas del agua será al menos un 50% superior a la concentración de monóxido de carbono del gas de alimentación. Preferiblemente, la alimentación contiene 2-50 vol.%, preferiblemente 4-30 vol.%, de CO; 10- 60 vol.%, preferiblemente 15-50 vol.%, de H₂O; 1-30 vol. % de CO₂; 1-40 vol.% de H₂ y componentes menores, así como gases inertes opcionales como nitrógeno, argón u otros gases nobles, e hidrocarburos como el CH₄. El nivel de sulfuro de hidrógeno (H2S) es en particular al menos 50 ppm, más en particular al menos 200 ppm, hasta, por ejemplo, 100,000 ppm (10 vol.%), preferiblemente hasta 20,000 ppm (2 vol.%). Los niveles inferiores se aplican a, por ejemplo, el sintegás derivado de la biomasa, mientras que los niveles más elevados se aplican al sintegás derivado del carbón y del coque de petróleo y al gas derivado de un proceso Claus. El sulfuro de carbonilo también puede estar presente y se puede convertir a H₂S, por ejemplo, cuando se usan unos determinados adsorbentes tales como materiales tipo hidrotalcita; por lo tanto, su nivel se considera equivalente, en lo referente a su molaridad, al del H₂S, lo que significa que cuando en este texto se menciona el sulfuro de hidrógeno (H₂S), se está haciendo referencia a la combinación de H₂S y COS.

[0021] Cuando se utilizan los distintos tipos de sintegás como gas de alimentación para una reacción de WGS, el nivel de H₂O del mismo puede necesitar ser ajustado para lograr las proporciones preferidas de H₂O/CO. Por otro lado, el gas derivado de un proceso Claus puede ser sometido a un generador de gas de reducción y/o a hidrogenación/hidrólisis, y/o mezclarse con un gas rico en CO, para llegar a una proporción preferida de H₂O/CO. La Tabla 2 presenta ejemplos ajustados de composiciones de gas adecuadas que se pueden utilizar como gas de alimentación para un proceso de desplazamiento con vapor de agua de acuerdo con invención.

Tabla 2

	H ₂	CO	CO ₂	H2O	CH4	inerte	H ₂ S
De sintegás general	17-35	15-40	4-20	23-65	0-10	0.4-4	0.01-0.8
De derivado de la biomasa	22-35	15-25	10-20	23-50	4-13	1.5-5	0.002-0.04
De derivado del carbón	17-25	20-40	4-12	30-65	0-4	0.3-5	0.15-1

25

30

10

15

20

[0022] El proceso de la invención es especialmente adecuado para realizar una reacción de desplazamiento del gas de agua que es mejorada a través de un catalizador o de un adsorbente que logra esta mejora de forma catalítica. A dicho proceso se le denomina comúnmente proceso de desplazamiento del gas del agua mejorado por sorción (SEWGS). En este proceso, el nivel de componentes ácidos, especialmente el de CO2 y H2S, es bajo en el gas producto ("gas deseado") si se compara con el gas de alimentación, pero el nivel del gas deseado, H2, se mejora en comparación con el gas de alimentación en detrimento del monóxido de carbono y del agua.

35

[0023] En formas de realización preferidas, el gas deseado incluye hidrógeno y la concentración de hidrógeno del gas deseado es superior a la concentración de hidrógeno del gas de alimentación. De forma similar, los niveles de CO y CO2 del gas deseado son inferiores a sus niveles en el gas de alimentación.

[0024] Un gas de alimentación preferido para el proceso de la invención es una mezcla gaseosa obtenida a partir de una anterior reacción de desplazamiento de gas de agua de alta temperatura. Dicho gas de alimentación contiene 1-10%, especialmente 2-6 %, de CO; 5-20%, especialmente 8-16 %, de CO₂; 15- 50%, especialmente 20-40 %, de H₂; 5-40, especialmente 10-25 %, de H₂O y 100-1000 ppm de H₂S, además de el resto de componentes, que son gases inertes y componentes traza.

45

40

[0025] Las presiones aplicadas en los distintos pasos se asocian con la eficacia del proceso. La primera presión, es decir, la presión aplicada en el paso de adsorción, puede ser una presión relativamente baja, como 1-5 bar, pero es más provechosa en un rango de 5-80 bar, y de la forma más preferible 10-30 bar. La presión aplicada en el paso de aclarado que sigue al paso de adsorción puede ser la misma que la primera presión, lo cual sería lo más ventajoso.

50

55

[0026] La presión aplicada en el primer paso de purga (desorción) puede ser la misma que la primera presión (de adsorción) y la presión de aclarado, o una presión inferior. No obstante, es preferible que la presión de la primera purga sea inferior a la presión de adsorción. En particular, la presión de la primera purga es inferior al 80% de la primera presión (de adsorción), de forma más preferible menor que 2/3 de la primera presión. En una forma de realización particularmente eficaz, el primer paso de purga se lleva a cabo utilizando una mezcla de dióxido de carbono y vapor a una presión absoluta favorable de entre 1 y 64 bar, y de la forma más favorable entre 1 y 24 bar. La presión parcial del CO₂ en el primer paso de purga es, preferiblemente, al menos igual a la presión parcial del CO₂ aplicada en el paso de adsorción, como se ha descrito anteriormente. De forma alternativa, la presión parcial es, preferiblemente, de al menos 10%; de forma más preferible, de al menos 20% y de la forma más preferible, de al menos un 30% de la presión total del gas del primer purga.

[0027] La presión aplicada en el segundo paso de purga (desorción) es preferiblemente inferior a la presión aplicada en la primera presión (adsorción), y preferiblemente también inferior a la presión del primer paso de purga. En concreto, la presión de la primera purga es inferior al 60% de la primera presión (de adsorción), de forma más preferible menor que ½ de la primera presión, y de la forma más preferible entre 1 bar y 40% del la primera presión (de adsorción). Se prefiere que la segunda presión de purga sea también inferior a la presión de la primera purga, en particular inferior a 2/3, y de forma más preferible menor que ½ de la presión de la primera purga. Las presiones deseadas en un proceso con presión variable pueden ser ajustadas mediante sistemas de igualado de presión ya conocidos en la técnica. En una forma de realización especialmente eficaz, el segundo paso de purga se lleva a cabo utilizando el vapor a una presión absoluta favorable de entre 0 y 16 bar, y de la forma más preferible de entre 0 y 12 bar, especialmente entre 0 y 6 bar. Para el segundo paso de purga también se contemplan presiones bajas, de, por ejemplo, alrededor de 1 bar, o incluso condiciones de vacío (cerca de 0 bar).

[0028] La temperatura aplicada en el proceso depende del origen del gas de alimentación. El paso de adsorción se puede llevar a cabo a temperaturas elevadas entre, por ejemplo, 200 y 600°C, preferiblemente entre 300 y 500°C, y de la forma más preferible entre 350 y 500°C. Resulta ventajoso el hecho de realizar los pasos de aclarado y purga a las mismas temperaturas, fundamentalmente, que las del paso de adsorción, lo que evita los costosos pasos de enfriamiento y recalentamiento utilizados en los procesos ya existentes en la técnica para la producción de gases que contengan hidrógeno u otros gases deseados con captura de dióxido de carbono y otras especies de gas ácido. Estas temperaturas son temperaturas promedio de lecho. Durante la adsorción y los ciclos de purga tienen lugar fluctuaciones, por ejemplo, como resultado del calor generado por la interacción de las especies ácidas con el adsorbente, o por la reacción de desplazamiento del gas del agua de CO y la hidrólisis de COS a H₂S.

[0029] Los pasos de purga pueden llevarse a cabo en equicorriente o a contracorriente. Un purga a contracorriente es especialmente favorable, en particular en el primer paso de purga. Debido a que la adsorción del H₂S se producirá de forma habitual en la parte superior del lecho adsorbente, la purga a contracorriente dará lugar a un proceso de desorción más eficaz y/o más rápido o más simple. Otra ventaja es la reducción del H₂S que llega al producto en la operación a contracorriente. En una forma de realización preferida, una purga a contracorriente solo purga una parte del adsorbente, es decir, la parte que carga con el primer componente ácido (H₂S), es decir, la parte superior en el paso de adsorción. Esto se puede conseguir mediante la introducción del gas de purga en un punto intermedio del lecho del reactor o de los lechos de una serie de reactores, por ejemplo, a una distancia de entre uno y tres cuartos de la longitud del reactor (lecho), por ejemplo, a la mitad. Esto permite una reducción del tiempo y del volumen de la purga, así como de la cantidad de H₂S que llega al gas producto. Asimismo, también resulta favorable emplear un modo de oscilación por presión, es decir, un ciclo que comprende una adsorción a presión relativamente alta y una desorción a presión relativamente baja.

[0030] El adsorbente que se utilizará en el proceso de la invención es preferiblemente un óxido inorgánico, que contiene un óxido de metal trivalente, en particular alúmina o hidróxido de aluminio. En lugar de o además del aluminio, pueden estar presentes otros metales trivalentes, como Fe, Mn, Cr. El adsorbente comprende además uno o varios óxidos de metales alcalinos, hidróxidos y/o carbonatos. Se puede utilizar cualquier metal alcalino, incluyendo Li, Na K, Rb y Cs, pero los preferidos son Na y K. El adsorbente puede contener además uno o varios óxidos de metales bivalentes, hidróxidos o carbonatos, lo cual resulta favorable. Los metales divalentes pueden ser un metal alcalinotérreo (Mg, Ca, Sr, Ba) o Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb. Los metales divalentes preferidos son Mg, Ca, Sr, Ba, Ni y Cu. Preferiblemente, el adsorbente contiene magnesia y tiene una proporción molar de Mg a Al+Mg de entre 0.05 y 0.95, de forma más preferible entre 0.1 y 0.8. Cuando se hace referencia a alúmina, magnesia y similares, estas incluyen los óxidos, pero también los hidróxidos y otros equivalentes de los óxidos de aluminio, magnesio, etc., respectivamente.

[0031] Las alúminas que también contienen metales alcalinos, posiblemente además de otros metales y contraiones, se denominan en este documento "alúminas promovidas por álcali". Las alúminas, que también contienen magnesio y/o otros metales divalentes, así como metales alcalinos, posiblemente junto con otros metales y contraiones, se denominan en este documento "hidrocalcitas promovidas por álcali". Las alúminas se pueden utilizar en un determinado modo ya conocido, que puede comprender la mezcla de óxidos de metales y otros aditivos con la alúmina o hidrotalcita u otro material de base en estado seco, en forma de solución o de lodo, y, de forma opcional, el secado y calcinado de la mezcla resultante. La alúmina puede ser cualquier forma de alúmina que pueda ser rehidratada, en particular que tenga un nivel de grupos hidroxilos. Entre los ejemplos se incluyen la alúmina gama, bohemita, gibbsite, y bayerita.

[0032] Los óxidos inorgánicos que se pueden usar a modo de adsorbente se pueden representar mediante la siguiente fórmula química:

$$M^{II}_{(1-x)}AI_{(\alpha x)}M^{III}_{((1-\alpha)x)}(OH)_{v}][Z^{n-}]_{((x-y+2)/n)} \cdot pH_{2}O \cdot qM^{I}(A^{m-})_{1/m},$$

en la que:

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

M¹ es uno o varios metales seleccionados de entre Li, Na, K, Rb y Cs;
 MI es uno o varios metales seleccionados de entre Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Cu, Zn, Cd y Pb;
 MIII es uno o varios metales seleccionados de entre Fe, Cr y Mn;

 Z^{n-} es uno o varios aniones seleccionados de entre haluro, nitrato o acetato (n=1), u óxido, sulfato, oxalato o carbonato (n=2);

A^{m-} es uno o varios aniones seleccionados de entre hidróxido (m=1) y los aniones definidos anteriormente para Z, correspondiendo m con n;

M y n = 1 o 2 según A y Z, respectivamente;

X = 0.05-1, preferiblemente 0.05-0.95, de forma más preferible 0.20-0.90;

 $\alpha = 0-1$, preferiblemente 0.5-1;

P = 0-15:

Q = 0.1-1, preferiblemente 0.2-0.4;

10 Y = 0-4

15

25

30

35

40

45

50

55

60

65

[0033] En este documento se hace referencia a los ejemplos específicos de hidrotalcitas de la fórmula anterior como KMG30 con una proporción de peso MgO:Al₂O₃ de 30:70 y con la fórmula [Mg_{0.35}Al_{0.65}(OH)₂][CO₃²⁻]_{0.325}•0.5H₂O•0.32K(CO₃²⁻)_{0.5} con una proporción molar K: Mg: Al de aproximadamente 1,0: 1,1: 2,0 y una proporción molar K: (Mg+Al) de 1: 3,1 (0,32: 1), además de como KMG70 con una proporción de peso MgO: Al₂O₃ de 70:30 y con la fórmula [Mg_{0.74}Al_{0.26}(OH)₂][CO₃²⁻]_{0.13}•0.5H₂O•0.27K(CO₃²⁻)_{0.5} con una proporción molar K: Mg: Al de aproximadamente 1,0: 2,7: 0,9 y una proporción molar de K: (Mg+Al) de 1: 3,6 (0,27: 1).

[0034] Los aniones de los óxidos de metales complejos son tal y como se ha definido anteriormente. Preferiblemente, el adsorbente contiene hidróxido y/o aniones de carbonatos para asegurar que la alcalinidad sea suficiente para garantizar la absorción eficaz de las especies gaseosas ácidas. En particular, al menos 50% de los aniones (expresados en equivalentes monovalentes) consisten en hidróxido y/o carbonato.

[0035] Los óxidos inorgánicos adecuados pueden tener una estructura estratificada, en la que una parte de los aniones está dispuesta en capas interpuestas entre otras que contienen los cationes. Los ejemplos de óxidos estratificados adecuados incluyen las hidrotalcitas con fórmulas proporcionales como Mg₆Al₂(CO₃)(OH)₁₆.4(H₂O) o combinaciones similares con diferentes proporciones Mg:Al. Otros óxidos adecuados incluyen análogos en los que el magnesio está ausente (por ejemplo, la scarbroíta) o se sustituye por calcio (por ejemplo, aluminohidrocalcitas), estroncio (por ejemplo, montroyalita) o bario (por ejemplo dreserita), así como análogos de Mg/Fe, Mg/Cr, Mg/Mn, Ni/Al, etc. (piroaurita, stichtita, desautelsita, takovita).

[0036] El adsorbente contiene preferiblemente un compuesto de metal alcalino.

A dicho material que contiene álcali también se le denomina 'promovido por álcali'. Así, el material de base del adsorbente puede ser una alúmina promovida por álcali. Los promotores de álcali pueden tomar la forma de óxidos, hidróxidos o, preferiblemente, carbonatos. En particular, el contenido de álcali es ≥ 5 % en peso calculado como metal alcalino, preferiblemente 5-30 % en peso, en relación con la composición final de óxido mixto.

[0037] Como se ha descrito anteriormente, al material adsorbente pueden promoverlo uno o varios elementos seleccionados de entre Mg, Mn, Ti, Ag, Cu, Co, Pb, Fe y Cd ("segundo promotor"). La alúmina se puede promover primero con el primer promotor y luego con el segundo, pero, en otra forma de realización, la alúmina también se puede promover primero con el segundo promotor y después con el primero; en otra nueva forma de realización, la alúmina la promueven el primer y segundo promotor básicamente al mismo tiempo. Especialmente, el contenido del promotor (del segundo promotor) es aproximadamente 5 % en peso o más, calculado como óxido, y de forma preferible aproximadamente 5-50 % en peso calculado como óxido, de forma relativa al peso total de las alúminas promovidas por álcali. Preferiblemente, Mg, Mn o Fe se usan como promotor (es decir, como segundo promotor). Cuando el adsorbente contiene aluminio y magnesio y/u otro metal bivalente, la proporción Mg:Al, expresada por x en la fórmula anterior, es, de forma preferible, relativamente baja, es decir, x = 0.55-0.90, en especial cuando se aplican altas presiones (> 15 bar). A presiones bajas, como las inferiores a 15 bar y, en particular, las inferiores a 10 bar, pueden resultar útiles unas proporciones de Mg:Al más altas, por ejemplo x = 0.20-0.55.

[0038] El adsorbente puede haber sido tratado térmicamente, es decir, éste puede haber sido calentado a una temperatura por encima de 200°C aproximadamente o incluso más, en especial por encima de 400°C aproximadamente. Por ejemplo, en el caso de una hidrotalcita, cuando esta se calienta en el reactor antes de la reacción de WGS, la hidrotalcita se modifica y da lugar a una alúmina promovida, como la alúmina promovida por K_2CO_3 y MgO, ya que, a temperaturas elevadas, las hidrotalcitas pueden reordenarse al menos parcialmente y convertirse en óxidos mixtos a medida que se pierde la estructura cristalina de las hidrotalcitas y el hidróxido doble laminar. Este proceso ya se conoce bien en la técnica y está descrito en, por ejemplo, US 5358701, US 6322612 y WO 2005102916. Por lo tanto, se debe tener en cuenta que, cuando se hace referencia a una hidrotalcita o un mineral similar como adsorbente en el proceso de la invención, dicha referencia debería interpretarse como un adsorbente con base de hidrotalcita o en otro mineral, teniendo en cuenta que la estructura cristalina, aunque no la composición metálica, puede haber cambiado.

[0039] Aunque el adsorbente de óxido inorgánico puede ser ventajosamente el único sistema adsorbente/catalizador del reactor, el reactor puede contener además un catalizador (convencional) de desplazamiento del gas del agua, en el que preferiblemente la proporción en peso del adsorbente respecto al catalizador está entre 2-50 aproximadamente, por ejemplo entre 5-20 y especialmente entre 10-20 aproximadamente, o entre 20-100, por ejemplo entre 20-50 y

especialmente entre 25-50 aproximadamente.

[0040] La adsorción y posterior desorción de los componentes de gas ácido, especialmente cuando se aplican como reacción de desplazamiento con vapor de agua mejorado por sorción (SEWGS), puede ir precedida por un paso adicional de reacción de desplazamiento con vapor, que puede ser o no simultáneo a una captura de dióxido de carbono. En dicho paso precedente de desplazamiento con vapor de agua se pueden utilizar catalizadores WGS comunes, tales como catalizadores WGS de alta temperatura basados en óxidos de cromo férrico (320-520°C) u otros catalizadores WGS de alta o media temperatura resistentes al azufre.

- 10 [0041] Después de la eliminación de los componentes ácidos del gas, la mezcla gaseosa se puede utilizar para una reacción Fischer-Tropsch, pero también para otros procesos. La mezcla reactiva, enriquecida en H₂, puede así ser llevada a otro reactor, que puede ser, por ejemplo, un reactor Fischer-Tropsch, o una turbina de gas para combustión, o un reactor de síntesis de metanol, o un oxidante preferencial de CO la producción de H2 de baja pureza bajo en CO+CO₂, o un sistema PSA (de absorción por oscilación de presión) para la producción de H₂ de alta calidad, o una 15 unidad de producción de metanol, o un reactor para la síntesis del amoníaco, etc. Nótese que el término "eliminar" aquí utilizado se refiere a reducir o disminuir, y no implica necesariamente la eliminación completa de uno o varios componentes ácidos del gas.
- [0042] El proceso de la invención se puede realizar en un reactor, por ejemplo, de lecho único o múltiple, que 20 comprende un lecho fijo que contiene un adsorbente y, de forma opcional, un catalizador y otros materiales portadores. El reactor cuenta con dispositivos de calentamiento y de presión, además de con varias válvulas de entrada y de salida a ambos lados del reactor para alimentación, purga y gases producto y, de manera opcional, con válvulas laterales, para regeneración a contracorriente parcial. Las dimensiones del reactor y del lecho están diseñadas para asegurar que la reacción, adsorción y desorción sean óptimas. En las figuras queda ilustrado un reactor que será utilizado en la 25 invención.

[0043] En conclusión, la invención se refiere a un proceso para eliminar de forma selectiva al menos una, dos o más especies gaseosas ácidas de un adsorbente que ha estado en contacto con un gas de alimentación que contiene al menos las mencionadas especies gaseosas primera y segunda, que comprende:

- someter el adsorbente a un primer gas de purga, donde dicho primer gas de purga no contiene dicha primera especie gaseosa ácida y contiene dicha segunda especie gaseosa ácida a una presión parcial que es al menos la presión parcial de dicha segunda especie gaseosa en dicho gas de alimentación;
- b. posteriormente, someter el adsorbente a un segundo gas de purga, donde dicho segundo gas de purga no contiene dicha primera especie gaseosa y, si contiene dicha segunda especie gaseosa, la contiene a una presión parcial que es inferior a la presión parcial de dicha segunda especie gaseosa en dicho gas de alimentación.
- 40 [0044] En este documento, la al menos una y la primera especie gaseosa ácida es en particular sulfuro de hidrógeno, que se elimina y se recoge de forma selectiva. Dependiendo de las especificaciones deseadas del gas de alimentación tratado, se puede eliminar parcial o completamente el CO₂ de éste para producir un gas producto bajo en CO₂ o libre de CO_2 .
- 45 [0045] Asimismo, la invención está relacionada con dicho proceso para la eliminación selectiva de H2S y CO2, que comprende:
 - someter el adsorbente a un primer gas de purga, donde dicho primer gas de purga no contiene H2S y contiene CO₂ a un presión parcial que es al menos la presión parcial de CO₂ en dicho gas de alimentación, y en particular contiene al menos 20 vol.% de CO₂;
 - b. posteriormente, someter el adsorbente a un segundo gas de purga, donde dicho segundo gas de purga no contiene H₂S, y contiene CO₂ a una presión parcial que es inferior a la presión parcial del CO₂ en dicho gas de alimentación; y, en particular, donde contiene al menos 25 vol.% de agua (vapor).

[0046] La invención, además, está relacionada con un proceso para producir un gas deseado que está esencialmente libre de una primera especie ácida, en particular de H₂S, que comprende:

- (i) hacer que un gas de alimentación que contiene H2S y CO y/o CO2 entre en contacto con un adsorbente capaz de adsorber CO₂ y H₂S;
- (ii) someter el adsorbente a un primer gas de purga, donde dicho primer gas de purga contiene no H2S y contiene CO y/o CO2 a una presión parcial que es al menos la presión parcial del CO y/o CO2 en dicho gas de alimentación;
- (iii) posteriormente, someter el adsorbente a un segundo gas de purga, donde que dicho segundo gas de purga

55

50

30

35

60

no contiene H2S, y no contiene CO y/o CO₂.

[0047] El proceso de la invención puede dar como resultado varios gases deseados o gases producto, que se controlan seleccionando las condiciones adecuadas de adsorción y regeneración. Los gases de producto incluyen:

- 5
- un gas producto libre de H₂S, por ejemplo uno que contiene principalmente hidrógeno y está "libre de H₂S" en su definición anterior, es decir, con un límite superior en la escala de ppm;
- un gas producto libre de H₂S y con el CO₂ reducido o libre de CO₂ (H₂);
- un gas libre de H₂, con el CO₂ reducido y que contiene H₂ y CO (sintegás);
- un gas que contiene CO₂ enriquecido con H₂S, resultante de la primera purga;
- un gas que contiene CO₂ y está libre de H₂S o tiene el H₂S reducido, resultante de la segunda purga.

[0048] Los gases producto pueden contener niveles variables de otros componentes tales como CO, metano, nitrógeno, gases nobles, etc. dependiendo de la composición del gas de alimentación.

15

10

Descripción de los dibujos

[0049] Las figuras de acompañamiento pretenden servir de apoyo a la descripción de la invención, pero solo a modo de ejemplo. De este modo, en el presente documento:

20

Las Figura 1A y 1B representan de forma esquemática una disposición 2 que incluye una forma de realización de un reactor 1 para llevar a cabo el proceso de la invención, sin (1A) o con (1B) flujos laterales;

25

La Figura 2 muestra los resultados de la adsorción y la regeneración en equicorriente a 1 bar y a 400°C, así como de esas misma adsorción y regeneración pero con un nivel diferente de CO₂ en el primer paso de regeneración:

_-

La Figura 3 muestra los resultados de la adsorción y de la regeneración a contracorriente a 400°C en modo de absorción por oscilación de presión (PSA) según la invención, utilizando un primer gas de purga que contiene CO₂:

30

La Figura 4 muestra los resultados de la misma adsorción y regeneración de la figura 4, pero utilizando un primer gas de purga que no contiene CO₂.

[0050] adsorb 35 que pu

[0050] Volviendo a la figura 1A, el reactor 1 en esta forma de realización incluye un único lecho 1, que comprende un adsorbente 10 y, opcionalmente, un catalizador. El término reactor también puede referirse a un conjunto de reactores, que pueden estar dispuestos especialmente en paralelo. Por lo tanto, el término "reactor único" se puede referir también a un conjunto de reactores dispuestos en paralelo. Asimismo, el lecho del reactor puede ser un único lecho o lechos múltiples, en paralelo o en serie. La Figura 1B representa una serie de dos lechos (véase más adelante).

[0051] El proceso que se lleva a cabo en el reactor puede ser el proceso de desplazamiento del gas del agua, y puede

40

45

comprender una fase de reacción que comprende (a) proporcionar una mezcla gaseosa 200 que contiene CO, H₂O y un componente de gas ácido al reactor 1 que contiene adsorbente 10 y (b) someter la mezcla gaseosa 200 a condiciones de reacción de desplazamiento del gas del agua para llevar a cabo la reacción de desplazamiento del gas del agua. El adsorbente 10 puede comprender un material con base de alúmina promovido por álcali, tal y como se ha descrito de forma detallada anteriormente. El término "compuesto promovido por metal" se refiere a compuestos a los que estos metales están fijados o en los que están incluidos, cualquiera que sea la forma. Por lo general, el metal estará presente en el compuesto en forma de óxido y/o de hidróxido. La diferencia entre el lecho mixto de un catalizador de un óxido metálico y el de un compuesto es que dicho lecho mixto puede consistir esencialmente en partículas discretas (especialmente gránulos o extruidos) del óxido metálico y del compuesto (respectivamente), mientras que cuando un compuesto promovido se usa en un lecho (único), el lecho consistirá esencialmente en partículas (en especial gránulos o extruidos) que comprenden una mezcla íntima del compuesto y su(s) promotor(es).

50

55

[0052] La mezcla gaseosa que comprende los componentes iniciales CO y H₂O (para la reacción de desplazamiento del gas del agua WGSR) y los componentes gaseosos ácidos tales como H₂S, COS, CS₂, HCN, NO_x, SO_x, HCl, u oxígeno o agua, se introduce en el reactor 1 a través de una o varias entradas. En una forma de realización, una mezcla gaseosa de alimentación se obtiene a partir de un primer suministro 20, por ejemplo de un gasificador de carbón, un gasificador de aceite, un gasificador de coque de petróleo, un reformador de gas natural, de gasificación de biomasa, etc., y se puede introducir a través de una primera entrada 101 al reactor 1, mientras que la alimentación se controla con la válvula 21. La mezcla gaseosa 200, antes de una reacción y antes de la adsorción en el reactor 1, tiene una composición que puede ser predeterminada y a la que también se hace referencia como "composición de entrada". La mezcla gaseosa completa 200 se puede introducir a través de una línea de distribución en el reactor 1. No obstante, uno o más de los componentes también se pueden introducir en una mezcla gaseosa que comprende al menos CO y H₂S antes entrar en el reactor, tal y como en el ejemplo anterior en el que el H₂O se introduce en la mezcla gaseosa desde otras líneas de suministro (no mostradas).

60

65

[0053] La reacción y/o adsorción llevadas a cabo en el lecho de reactor 11 produce una mezcla gaseosa deseada, como una mezcla de reacción de desplazamiento del gas del agua, indicada con la referencia 300. La mezcla reactiva 300,

enriquecida con H₂, se puede proporcionar a otro reactor, indicado en este documento como segundo reactor 400, que puede ser, por ejemplo, un reactor Fischer-Tropsch o una unidad de producción de metano o una turbina de gas para combustión o un reactor de síntesis de metanol, o un oxidante preferencial de CO para la producción de H₂ de baja pureza bajo en CO+CO₂, o un sistema PSA (de absorción por oscilación de presión) para la producción de H₂ de alta pureza, o un reactor de síntesis del amoníaco, etc. Los productos de dicha mezcla, indicados con referencia 500, se pueden extraer del segundo reactor 400 a través de la salida 402. La referencia 108 indica una abertura o salida en el reactor 1, dispuesta de forma que esté en comunicación gaseosa con el segundo reactor opcional 400. Puede haber una válvula 81 en el canal de gas entre el reactor 1 y el segundo reactor opcional 400. El segundo reactor opcional 400 puede tener una abertura o entrada 401, dispuesta de forma que esté en contacto gaseoso (a través del canal de gas) con el reactor 1.

[0054] Una ventaja de la invención también puede ser que los reactores de proceso para la producción de H₂ pueden ser de menor tamaño (metanador, oxidación preferencial (PrOx); absorción por oscilación de presión) y/o que la pureza del H₂ se puede aumentar porque la presente invención ya retira cantidades significativas de impurezas (CO₂, H₂S, etc.).

[0055] Después de la fase de reacción (es decir, la fase de desplazamiento del gas del agua o WGS), se aplica una fase de regeneración. La regeneración se puede aplicar por oscilación de presión y/u oscilación térmica, procesos ya conocidos en la técnica. En dicha oscilación de presión también se incluye la oscilación parcial de presión, en la que se controla la presión parcial de un componente gaseoso. Antes de la fase de regeneración, se hace circular un gas de aclarado a través del reactor. El gas de aclarado se puede proporcionar a partir de un segundo suministro 30 y se introduce en el reactor entre las fases de adsorción y de regeneración, bien a través de la misma línea de distribución, bien a través de una línea de distribución separada, de manera que se introduce en una segunda entrada 102 en el reactor 1. El suministro del gas de aclarado se puede controlar a través de las válvulas 31 o 32. El gas de aclarado puede consistir en o contener CO₂ y, de forma opcional, contener otros gases como nitrógeno, metano, vapor, etc., tal y como se ha descrito anteriormente. El gas de aclarado consumido puede salir del reactor a través de la salida 106, válvula 61, a un receptor 62. El gas de aclarado también se puede introducir en un modo a contracorriente; entonces se proporciona la entrada 102 en el otro extremo del reactor (no mostrada) y el gas de aclarado consumido sale del reactor a través de la salida 107, válvula 71, hasta un receptor 72.

30 [0056] Durante la fase de regeneración se suministra un primer gas de purga. El primer gas de purga, por ejemplo, uno que contiene CO₂, se puede proporcionar a partir de un suministro de gas de purga 40. Cuando se usa un modo de regeneración en equicorriente, el gas de purga se introduce en el reactor por el mismo extremo que el gas de alimentación, es decir, a través de la válvula 41 y la entrada 103. El gas de purga consumido (cargado) sale del reactor a través de la salida 106 y a través de válvula 61 hasta el receptor 62. De forma alternativa y ventajosa, cuando se usa un modo de regeneración a contracorriente, el gas de purga se introduce en el reactor por el otro extremo, es decir, a 35 través de la válvula 42 y la entrada 104, y sale a través de la salida 107, la válvula 71 y el receptor 72. El segundo gas de purga, por ejemplo uno que contiene vapor, puede asimismo ser proporcionado a partir de un segundo suministro de gas de purga 50, a través de la válvula 51 y la entrada 105. Al igual que con el primer gas de purga, se puede suministrar de forma alternativa en modo a contracorriente, y entonces la línea se encuentra en el otro extremo del 40 reactor (no se muestra). Los receptores 62 y 72 pueden ser receptores múltiples para recoger por separado el gas de aclarado consumido, el primer gas de purga cargado y el segundo gas de purga cargado. Las válvulas 61 y 62 pueden ser válvulas de tres vías o válvulas de cuatro vías, según convenga. Los gases de aclarado y de purga consumidos pueden volver a ser procesados o utilizados.

45 [0057] La fase de regeneración se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de entre 200-600°C aproximadamente, preferiblemente entre 300-500°C aproximadamente. La fase de reacción y la fase de regeneración se pueden llevar a cabo de forma cíclica, de modo que a la fase de reacción la siguen una o varias fases de regeneración. Las salidas 106 y 108 o 107 y 108 también se puede conectar a un reactor paralelo (véase arriba) para, por ejemplo, igualar la presión.

[0058] La Figura 1B ilustra el mismo sistema de reactor que la Figura 1A, con la excepción de que el lecho del reactor se divide en un primer lecho 11, que contiene el adsorbente 10, y un segundo lecho 13, que contiene el adsorbente 12, con un espacio 15 entre ambos. En lugar o además del suministro a contracorriente de gas de purga a través de la válvula 42 y la entrada 104, se suministra un gas de purga entre los dos lechos del reactor a través de válvula 43 y la entrada 109 hasta el espacio 15. Con la regeneración, el gas de purga purga únicamente el lecho con corriente hacia arriba 11, ya que el H2S es absorbido principalmente o de forma exclusiva por el adsorbente 10 en el lecho 11, y no por el adsorbente 12 en el lecho 13. El resto de partes pueden ser las mismas que en la figura 1A.

Ejemplo 1

10

15

20

25

50

55

60

65

[0059] Una mezcla gaseosa con la composición indicada en la tabla 3 que aparece a continuación fue sometida a adsorción en un lecho de reactor tal y como se representa de forma esquemática en la Figura 1. Dicha mezcla, que contenía hidrotalcita promovida por K (proporción KMG30:Mg:Al de aproximadamente 1:2) fue regenerada posteriormente con dos gases de purga distintos con las composiciones que figuran en la tabla, en modo en equicorriente, a 1 bar y 400°C. Los resultados se muestran en la figura 2 (símbolos).

Tabla 3: Composición gaseosa de los gases de alimentación y de purga

	Gas de alimentación (vol.%)	Gas de purga 1 (vol.%)		Gas de purga 2 (vol.%)
		Ejemplo 1	Ejemplo 2	
H ₂ S	0.05	0	0	0
H ₂ O	17.1	17.1	17.1	17.1
CO ₂	10.7	10.7	21.4	0
N ₂	32.1	0	0	42.9
Не	40.0	40.0	40.0	40.0
Ar	0	32.2	21.5	0

Ejemplo 2

5

10

15

20

25

[0060] El experimento del **Ejemplo 1** se repitió con un contenido de CO₂ más alto que en el primer gas de purga. La mezcla gaseosa con la composición que figura en la Tabla 3 fue sometida a adsorción en un lecho de reactor que contenía hidrotalcita promovida por K, y posteriormente fue regenerada con dos gases de purga distintos que tenían las mismas composiciones que figuran la tabla, en modo en equicorriente, a 1 bar y a 400°C.

[0061] Los resultados se muestran en la Figura 2 (líneas continuas). La figura muestra que un contenido de CO₂ aumentado en la primera purga tiene como resultado una desorción más rápida de H₂S.

Ejemplo 3

[0062] Una mezcla gaseosa con la composición que figura en la Tabla 4 que aparece a continuación fue sometida a adsorción en un lecho de reactor tal y como representa de forma esquemática la Figura 1. Dicha mezcla, que contenía hidrotalcita promovida por K (proporción KGM30:Mg:Al de 1:2 aproximadamente), fue regenerada posteriormente con dos gases de purga distintos que tenían las composiciones que figuran en la Tabla 4, en un proceso de adsorción por oscilación de presión (PSA) a contracorriente a 400°C. Los primeros pasos de alimentación y regeneración (purga) se realizaron a presiones diferentes (3-25 bar) y el segundo paso de regeneración (purga) se llevó a cabo a 1 bar.

[0063] Los resultados se muestran en la Figura 3. De ello se deduce que, a presiones bajas, de hasta 15 bar aproximadamente, hay una distancia temporal entre el punto de contaminación (breakthrough) del CO_2 y el del H_2S , lo que significa que hay un periodo en el que tanto el H_2S como el CO_2 se adsorben y un periodo en el que solo se adsorbe el H_2S pero no el CO_2 . En el paso 1 de regeneración (purga), la limpieza del H_2S y del CO_2 es eficaz y se hace por separado a cualquier presión.

Tabla 4: Composición gaseosa de los gases de alimentación y de purga.

	Gas de alimentación (vol.%)	Gas de purga 1 (vol.%)		Gas de purga 2 (vol.%)
		Ejemplo 3	Ejemplo comparativo	
H ₂ S	0.02	0	0	0
H ₂ O	30	30	30	75
CO ₂	25	25	0	0
N ₂	5	45	70	25

Ejemplo comparativo

[0064] Se repitió el ejemplo 3, con la excepción de que el primer gas de purga no contenía CO₂. Se trató una mezcla gaseosa, que tenía la composición que figura en la Tabla 2, de la misma manera que en el ejemplo 3, pero para la composición del primer gas de purga. Los pasos 1 de alimentación y regeneración (purga) se llevaron a cabo a presiones diferentes (2-30 bar) y el paso 2 de regeneración (purga) se realizó a 1 bar.

11

30

[0065] Los resultados se muestran en la figura 4. Se deduce que a ninguna presión se produce una desorción eficaz en el paso 1 y, por lo tanto, el H_2S y el CO_2 no se pueden separar de forma eficaz. Aunque se puede identificar un periodo durante el que el H_2S y el CO_2 son adsorbidos a la vez, no se identifica ningún periodo es en el que solo se adsorba H_2S .

REIVINDICACIONES

5

1. Proceso para eliminar de forma selectiva una primera especie gaseosa ácida y una segunda especie gaseosa ácida de un adsorbente que ha estado en contacto con un gas de alimentación que contiene al menos dichas especies gaseosas primera y segunda, que comprende las etapas de:

10

a. someter el adsorbente a un primer gas de purga, donde dicho primer gas de purga no contiene dicha primera especie gaseosa ácida y contiene dicha segunda especie gaseosa ácida a una presión parcial que es al menos la presión parcial de dicha segunda especie gaseosa en dicho gas de alimentación;

b. posteriormente, someter el adsorbente a un segundo gas de purga, donde dicho segundo gas de purga no contiene dicha primera especie gaseosa y, si contiene dicha segunda especie gaseosa, contiene esta segunda especie gaseosa a una presión parcial que es inferior a la presión parcial de dicha segunda especie gaseosa en dicho gas de alimentación.

15

2. Proceso según la reivindicación 1, donde la primera especie gaseosa ácida comprende sulfuro de hidrógeno y la segunda especie gaseosa ácida comprende dióxido de carbono.

20

3. Proceso según la reivindicación 1 o 2, donde dicho primer gas de purga comprende dióxido de carbono.

4. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicho segundo gas de purga comprende un elemento seleccionado de entre vapor, nitrógeno, metano y gases nobles, y preferiblemente comprende vapor.

25

5. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además, antes del paso (a), la fase de aclarado del adsorbente con un gas de aclarado, donde dicho gas de aclarado no contiene dicha primera especie gaseosa ácida y contiene dicha segunda especie gaseosa ácida a una presión parcial que es inferior a la presión parcial de dicha segunda especie gaseosa en dicho gas de alimentación.

30 6. Proceso según la reivindicación 5, donde dicho gas de aclarado comprende vapor y/o nitrógeno.

7. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el adsorbente comprende alúmina y uno o varios óxidos de metal alcalino, hidróxidos o carbonatos.

8. Proceso según la reivindicación 7, donde el adsorbente comprende además uno o varios óxidos metálicos divalentes, hidróxidos o carbonatos, y preferiblemente tiene una base de hidrotalcita.

0 Proceso según l

9. Proceso según la reivindicación 8, donde el adsorbente comprende magnesia y tiene una proporción molar de Mg a (Al+Mg) de entre 0.05 y 0.95, preferiblemente entre 0.1 y 0.8.

40

10. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el paso a) se realiza a una presión que es inferior a 2/3 de la presión del paso donde el gas de alimentación ha entrado en contacto con el adsorbente, y/o donde el paso b) se realiza a una presión que es inferior a 1/2 de la presión del paso donde el gas de alimentación ha entrado en contacto con el adsorbente.

45

11. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el paso a) se realiza a contracorriente con respecto al contacto del adsorbente con el gas de alimentación.

50

12. Proceso según la reivindicación 11, donde en el paso a) solo la parte del adsorbente que está en la parte superior se somete a dicho primer gas de purga.

13. Proceso para producir un gas deseado al hacer reaccionar un gas de alimentación para producir dicho gas deseado así como dos o más especies gaseosas ácidas, donde el gas de alimentación reacciona en presencia de un adsorbente capaz de adsorber dos o más de dichas especies gaseosas ácidas, y dichas dos o más especies gaseosas ácidas son posteriormente eliminadas de dicho adsorbente mediante el proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

55

14. Proceso según la reivindicación 13, donde dicho gas deseado comprende hidrógeno y la concentración de hidrógeno del gas deseado es superior a la concentración de hidrógeno del gas de alimentación.

60

15. Proceso según la reivindicación 14, donde dicho gas deseado se produce mediante un proceso de desplazamiento del gas del agua mejorado por sorción (SEWGS).

65

16. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 13-15, donde dicha reacción en presencia de un adsorbente se realiza a una presión de entre 7-40 bar.

- 17. Proceso para producir un gas deseado que está esencialmente libre de H₂S, que incluye las etapas de:
 - (i) poner en contacto un gas de alimentación que contiene H₂S y CO y/o CO₂ con un adsorbente capaz de adsorber CO₂ y H₂S;
 - (ii) someter el adsorbente a un primer gas de purga, donde dicho primer gas de purga no contiene H₂S y contiene CO y/o CO₂ a una presión parcial que es al menos la presión parcial del CO y/o el CO₂ en dicho gas de alimentación;
 - (iii) posteriormente, someter el adsorbente a un segundo gas de purga, donde dicho segundo gas de purga no contiene H_2S y no contiene CO ni/o CO_2 .
- 18. Proceso según la reivindicación 17, donde el gas deseado comprende CO y/o CO₂.

Fig. 1a

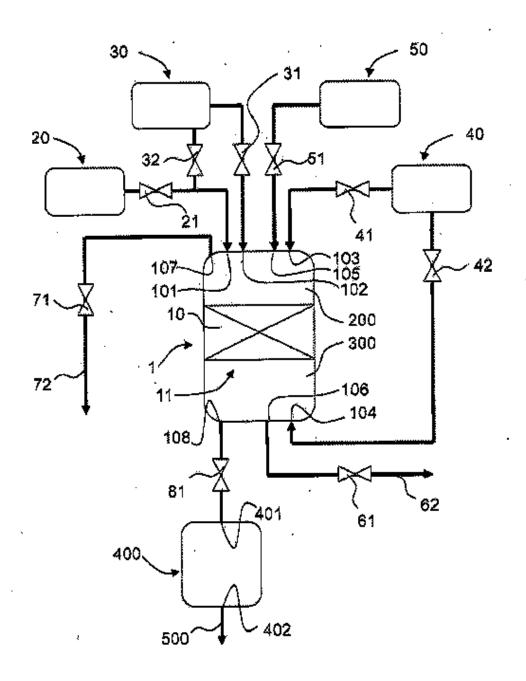
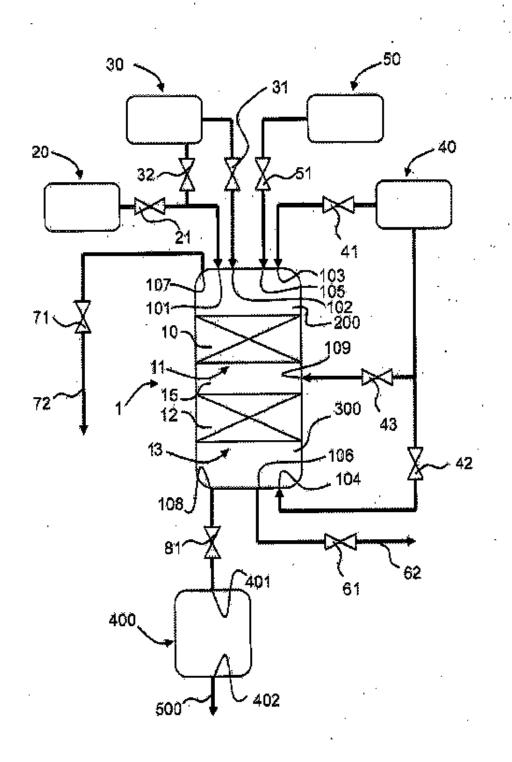
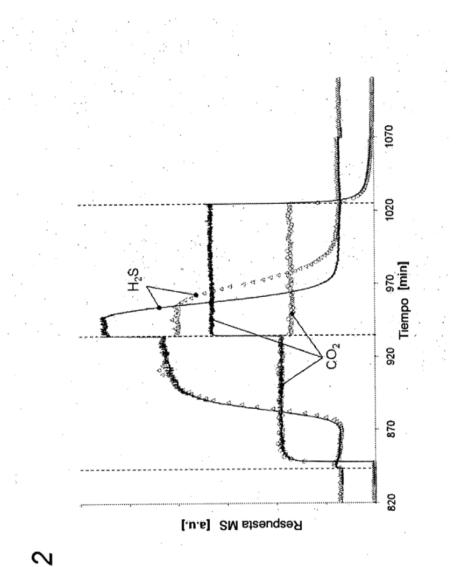


Fig. 1b





17

