

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 020**

51 Int. Cl.:

B01D 53/86 (2006.01)

B01J 27/053 (2006.01)

B01J 27/08 (2006.01)

C01B 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.01.2013 E 13747536 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.01.2016 EP 2804692**

54 Título: **Método para eliminar compuestos que contienen azufre de flujos de combustible fluido**

30 Prioridad:

18.01.2012 US 201261587902 P

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

27.04.2016

73 Titular/es:

**INTRAMICRON, INC. (100.0%)
368 Industry Drive
Auburn, AL 36832, US**

72 Inventor/es:

**YANG, HONGYUN y
DIMICK, PAUL, S.**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 568 020 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

Método para eliminar compuestos que contienen azufre de flujos de combustible fluido.

5 CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención está generalmente en el campo de los catalizadores para la eliminación de azufre oxidativo, particularmente catalizadores para la eliminación de azufre oxidativo para flujos de combustibles gaseosos.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La creciente demanda de combustible y la disminución de las reservas de combustibles fósiles han renovado el interés en recursos de combustibles alternativos y renovables previamente desatendidos, tales como el biogás, el betún y los residuos de carbón. Sin embargo, la utilización de estos recursos supone un desafío técnico y económico debido a los elevados niveles de contaminantes, tal como el azufre. Por ejemplo, el coste de la desulfurización de biogás puede ser de hasta el 30 % de su valor energético, y los sistemas de utilización de biogás convencionales generan cientos de toneladas de residuos llenos de azufre anualmente.

El biogás es el producto en fase gaseosa de la digestión anaerobia de la materia orgánica, y típicamente contiene el 50-75 % en vol. de metano (CH₄), el 25-40 % en vol. de dióxido de carbono (CO₂), 2-7 % en vol. de vapor de agua, y <2 % en vol. de oxígeno y diversos contaminantes que incluyen sulfuro de hidrógeno (H₂S), mercaptanos, amoníaco (NH₃), especies halogenadas, y siloxanos. El biogás se denomina comúnmente por otros nombres, incluyendo gas de los pantanos, gas de vertedero (LFG) y gas de digestor. Cuando la composición del biogás se mejora a un estándar de pureza superior, se denomina comúnmente como gas natural renovable o biometano.

El biogás se produce en grandes cantidades. De acuerdo con la EPA, "la mayor parte de las emisiones de metano proceden de la descomposición de residuos en vertederos, la digestión de los rumiantes y la gestión del estiércol relacionada con el ganado doméstico, el gas natural y los sistemas petrolíferos, y las minas de carbón. Se estima que alrededor de 686,3 millones de toneladas equivalentes a CO₂ de metano se liberaron en Estados Unidos en 2009 sumando los vertederos 117 millones de toneladas y las plantas de tratamiento de aguas residuales 24,5 millones de toneladas. Las emisiones de gases de efecto invernadero totales procedentes del biogás son aproximadamente dos veces estas cantidades teniendo en cuenta la gran cantidad de CO₂ presente en el biogás como se ha descrito anteriormente. Debido a su gran volumen de emisión y la presencia de contaminantes tóxicos, tales como H₂S y NH₃, el biogás es un contaminante importante que está sujeto a diversas regulaciones federales. Aunque el biogás es medioambientalmente problemático, también es una fuente de energía alternativa importante. Con un valor calorífico inferior (LHV, *Lower Heating Value*) que varía de 25 a 37,5 MJ/kg dependiendo de su concentración de metano, el biogás se ha clasificado como combustible de BTU mediano.

Dado que el biogás se genera a partir de la biomasa y los residuos sólidos, se considera que es un combustible neutro en carbono renovable. En los últimos 10 años, el biogás se ha convertido en un recurso de combustible cada vez más importante, particularmente debido al agotamiento de las reservas de petróleo y la mayor conciencia de las emisiones de gases de efecto invernadero. El biogás se utiliza normalmente para la generación combinada de calor industrial y energía o como materia prima para la industria química. Una vez que el biogás se convierte en biometano a través de las etapas de purificación necesarias, se utiliza como un reemplazo del gas natural en aplicaciones que van desde combustibles de transporte a aplicaciones de generación de electricidad avanzadas. Entre estas aplicaciones, la generación de energía y la inyección a la red de gas natural son las más comunes.

De acuerdo con el Programa de Aprovechamiento del Metano en Vertederos de la EPA (LMOP, *Landfill Methane Outreach Program*), hay más de 500 proyectos para gases de vertedero en Estados Unidos. Dos tercios de estos proyectos producen electricidad y generan 13 billones de kW-horas de electricidad anualmente y un tercio suministran 100 billones de pies cúbicos de gas de vertedero a los usuarios finales directos y las tuberías de gas natural anualmente a un valor de mercado anual de 1,7 billones de dólares. En Europa, las plantas de biogás proporcionaron 8346 kilotonnes equivalentes de petróleo de biogás con un valor estimado de 5,9 billones de dólares en 2009. Actualmente, el mercado mundial para las producciones de biogás es de 8 billones de dólares por año.

Más recientemente, producir directamente energía a partir de biogás usando celdas de combustible ha atraído un esfuerzo significativo de investigación debido a los avances tecnológicos en las pilas de combustible. Las pilas de combustible de alta temperatura, especialmente las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC, *Solid Oxide Fuel Cell*), son ideales para la generación de energía a partir de biogás debido a su alta tolerancia al CO₂ y

contaminantes, tales como azufre, amoníaco y especies halogenadas que dan como resultado un aumento de la simplicidad del proceso. El enfoque de la generación de energía basada en pilas de combustible es ventajoso porque puede reducir significativamente las emisiones al mismo tiempo que maximiza la generación de energía. Además, con este enfoque, incluso los pequeños vertederos o las plantas de tratamiento de aguas residuales pueden producir eficientemente electricidad. Además de su uso directo como combustible renovable, el biogás es también una materia prima para diversos procesos de gas a líquidos (GTL) (GTL, *Gas-To-Liquid*). Los procesos GTL convierten el biogás en combustibles líquidos para su fácil almacenamiento y transporte.

Las aplicaciones de biogás que se han descrito anteriormente únicamente son viables si se eliminan contaminantes del biogás por debajo de niveles críticos. Esto es de suma importancia para la generación avanzada de energía y procesos de conversión de combustible donde los contaminantes pueden causar daños permanentes en componentes costosos del sistema. Los contaminantes del biogás más notorios son especies de azufre, que están presentes principalmente como sulfuro de hidrógeno (H_2S) y secundariamente están presentes como sulfuro de carbonilo (COS), sulfuro de dimetilo (DMS) y mercaptanos. Estas especies pueden estar presentes en niveles de hasta un reducido porcentaje en volumen, y a estos niveles, incluso el uso directo del biogás como combustible de calentamiento para aplicaciones a gran escala está sujeto a regulaciones de protección del medio ambiente.

La presencia de azufre a un intervalo típico de 1000-5000 ppmv contaminará los electrocatalizadores en el interior de la mayoría de las pilas de combustible y la mayor parte de los catalizadores GTL. Las pilas de combustible requieren típicamente gas combustible con un contenido de azufre inferior a 0,5 ppm para pilas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC, *Molten Carbonate Fuel Cell*) e inferior a 2 ppm para las SOFC y el GTL que se produce por la síntesis Fischer Tropsch requiere típicamente <1 ppm de azufre para impedir la contaminación de los catalizadores. Debido al alto contenido de azufre de la materia prima y bajo umbral de azufre para estas aplicaciones, la desulfuración es una etapa importante y representa el 30 % del valor energético de los recursos de biogás de acuerdo con el DOE. Otros contaminantes de biogás comunes, tales como amoníaco (NH_3), siloxanos y compuestos halogenados también inhiben el rendimiento del catalizador en el interior de las pilas de combustible y unidades GTL y causan problemas de corrosión y de abrasión de los componentes auxiliares en diversas aplicaciones, especialmente los sistemas de gas comprimido.

Se han desarrollado diversas tecnologías de desulfuración para diferentes aplicaciones. De acuerdo con las escalas de producción de azufre, estas tecnologías pueden clasificarse en tres grupos: gran escala, mediana escala y pequeña escala.

Para las aplicaciones a gran escala, el lavado de amina combinado con la reacción de Claus ha sido el método de eliminación de azufre más rentable. La mayor parte de los procesos de eliminación de azufre catalítico comercializados, tal como el proceso SulFerox® de Shell y el proceso LO-CAT® de Merichem, se han usado para aplicaciones a mediana escala. Estas tecnologías convierten el H_2S en azufre elemental a través de reacciones redox de fase líquida usando quelados de hierro como catalizadores. Thiopaq® de Shell, similar a SulFerox®, es también un proceso a mediana escala que oxida H_2S para dar azufre elemental con la ayuda de bacterias. Estos procesos, especialmente el proceso LO-CAT®, puede eliminar el azufre de un flujo que contiene algunos cientos de ppm de H_2S reducido a unas pocas ppm de H_2S . Sin embargo, debido al elevado coste del catalizador asociado a estos procesos y las engorrosas separaciones sólido-líquido que se requieren, estos enfoques no son adecuados para aplicaciones a pequeña escala.

Para procesos a pequeña escala (<100 kg de azufre por día), se emplean típicamente lavado con agua y barredores de sorbentes. En el extremo inferior de la pequeña escala, menos de 50 kg de azufre por día, los sólidos o líquidos gastados que contienen H_2S se eliminan directamente para reducir adicionalmente el coste. Todos procesos de eliminación de azufre para las plantas de biogás en todo el mundo con una capacidad de gas bruto de 10-13.000 Nm^3 /hora se basan en sorbentes/lavadores de sólidos y líquidos. Un tamaño de la planta de biogás estándar favorable es inferior, 500 kWe (estimados ~335 Nm^3 /hora) debido a la diversidad de los recursos de biogás. A este tamaño, han de eliminarse aproximadamente 35 kg de azufre por día asumiendo un sistema de 500 kWe con un 30 % de eficiencia neta y alimentado con biogás que contiene el 50 % de metano y 3000 ppm de H_2S . El lavado con agua y los sólidos/líquidos desechables han sido más económicos para la mayoría de estos tipos de plantas.

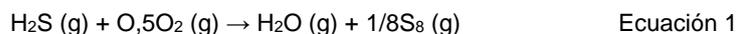
La adsorción y la absorción han sido las principales opciones tecnológicas para la purificación del biogás, usando sistemas tales como óxidos metálicos (es decir, esponja de hierro), suspensiones de óxidos metálicos, carbonos activados, y carbonos activos impregnados.

Sin embargo, estos adsorbentes tienen típicamente capacidades de azufre relativamente bajas, menos de 0,1 g de

azufre /g de adsorbente. A esta capacidad, el consumo anual de adsorbente será ~125 toneladas métricas o ~200 m³ para el sistema de 500 kWe. Un enfoque similar que añade sales de hierro en exceso a los digestores puede dar como resultado bajas concentraciones de azufre de salida del digestor de manera que no se necesite desulfuración adicional. Sin embargo, se espera que el consumo anual de cloruro de hierro a la concentración recomendada (4 veces la estequiométrica) alcance 200 toneladas métricas. Este enorme consumo de sorbente o químico hace que estos procesos sean laboriosos tanto químicamente como en cuanto a mano de obra. Además, debido a fluctuaciones en las concentraciones de azufre, ha de cargarse sorbente adicional para los peores casos posibles, y la mayoría de estos adsorbentes no son regenerables y han de desecharse de acuerdo con las normativas federales y/o estatales. Para aplicaciones de biogás avanzadas, tales como la producción de electricidad basada en pilas de combustible y la producción de combustible GTL, han de eliminarse otros contaminantes tales como los compuestos halogenados y siloxanos mediante adsorbentes. Todos estos factores conducen a una gran carga de residuos para la eliminación del azufre y la limpieza del biogás. Un aspecto irónico de los actuales métodos de desulfuración es que los adsorbentes gastados muy probablemente serán enterrados en los vertederos dando como resultado la producción de biogás de contenido alto de azufre.

Recientemente se han explorado métodos de separación de membranas para la purificación del biogás. Las membranas pueden proporcionar un método conveniente para separar tanto CO₂ como H₂O de biogás mediante el uso de una membrana. Sin embargo, ambos enfoques separan simplemente H₂S del flujo de biogás y aún necesitan procesos corriente abajo tal como adsorción o un reactor de Claus para procesar las especies de azufre que se concentran, particularmente si no está permitida la quema de H₂S. Por lo tanto, las membranas no son una opción viable para la desulfuración de biogás debido a las limitaciones de la adsorción y los procesos de Claus.

La oxidación directa de H₂S es quizá el enfoque más prometedor para satisfacer las necesidades de la desulfuración de biogás, debido a su bajo coste de inversión fijo y un coste operativo muy bajo. La eliminación de azufre oxidativa (OSR, *Oxidative Sulfur Removal*) se basa en un proceso catalítico para convertir H₂S en azufre elemental mediante aire a temperaturas de bajas a moderadas (100 -400 °C), como se muestra por la Ecuación 1.



Algunos enfoques catalíticos desarrollados para la purificación del gas natural son capaces de oxidar H₂S y mercaptanos para dar azufre elemental de 150 °C a 400 °C usando catalizadores de niobio, catalizadores basados en carbono activado, catalizadores de hierro, catalizadores de TiO₂, catalizadores de Bi-Mo y catalizadores de vanadio.

Aunque los catalizadores de oxidación de H₂S directa han mostrado ser eficaces para el gas de residuos geotérmicos y el gas de petróleo, dichos catalizadores se enfrentan a retos significativos para la desulfuración del biogás. Uno de los desafíos más importante es su corta vida en presencia de biogás. La desactivación significativa de los catalizadores que funcionaron bien durante el gas asociado se observó durante una prueba de gases de vertedero de 70 horas.

La mayor parte de los catalizadores y promotores evaluados para la desulfuración oxidativa se basan en óxidos metálicos de Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb y V. Estos óxidos metálicos pueden reaccionar con CO₂ y compuestos halogenados y formar carbonatos y haluros estables, tales como FeCl₂, FeCO₃, MgCO₃, MnCO₃, MoCl₂, CuCl₂, NbCl₄, NbCl₅ y VCl₄. Entre ellos, NbCl₅ y VCl₄ son altamente volátiles en condiciones de OSR. Algunos soportes de catalizador también sufren la formación de sulfato a altas temperaturas. La formación de estas especies cambia la estructura de los catalizadores y da como resultado la desactivación del catalizador. La desactivación también puede producirse debido a la formación de azufre líquido y la acumulación dentro de los poros del catalizador.

La corta vida de los catalizadores anteriores afecta significativamente a la economía del proceso. Con la actual vida y coste del catalizador, la combinación de OSR y la adsorción no es competitiva en comparación con el enfoque absorbente usando los mejores adsorbentes disponibles en el mercado. Como resultado, no se ha indicado ningún proceso OSR comercial para la desulfuración del biogás.

Otro reto principal para los enfoques actuales es la formación de SO₂. Debido a la presencia de una cantidad excesiva de oxígeno, que es normalmente necesaria para lograr la alta conversión de H₂S, se forma típicamente SO₂ cuando se emplean los catalizadores que se han descrito anteriormente. Además, el SO₂ es más problemático que el H₂S, ya que conduce a la formación de sulfato adicional en la fase activa del catalizador y la formación de sulfato en el interior de las unidades de limpieza de gas aguas abajo e incluso en el interior de las pilas de combustible, que son muy difíciles de regenerar o eliminar.

Los principales retos que se han analizado anteriormente limitan significativamente la comercialización de los catalizadores actuales y procesos relacionados. Existe la necesidad de catalizadores de eliminación de azufre oxidativa con una mayor vida útil del catalizador y una alta selectividad para la desulfurización del biogás de la producción de azufre elemental.

El documento DE-A-4235957 describe un método para eliminar compuestos que contienen azufre de flujos líquidos, que comprende poner en contacto el flujo de combustible gaseoso con un catalizador que comprende un sustrato y una sal de metal reactiva.

El documento US-A-2004/0033192 describe un método para eliminar azufre de un suministro que contiene sulfuro de hidrógeno, dióxido de azufre, oxisulfuro de carbono y/o sulfuro de carbono y una cantidad mínima de benceno, tolueno y/o xilenos en al menos una zona de reacción que contiene un catalizador, y recuperar azufre elemental y un efluente que está al menos parcialmente libre de azufre, en el que el catalizador usado contiene un soporte que comprende al menos un compuesto seleccionado de entre el grupo de alúmina, óxido de titanio y circonita, comprendiendo además el soporte al menos un elemento de dopaje seleccionado de entre el grupo formado por hierro, cobalto, níquel, cobre y vanadio.

El documento CA-1.337.905 describe un catalizador y un método para eliminar compuestos de azufre de un flujo líquido y para descomponer dichos compuestos para producir azufre, en el que el catalizador contiene un sulfuro de metal alcalino y sulfuro o sulfuros o selenuro o selenuros de metal o metales que muestran un carácter polivalente y/o anfótero y se impregna generalmente en un soporte de tipo microporoso.

El documento US-A-4.556.547 describe un método para eliminar sulfuro de hidrógeno y/o sulfuro de carbonilo en un gas que no contiene sustancialmente oxígeno poniendo en contacto el gas con un carbono activado que contiene (1) un compuesto de cobre y (2) un compuesto de metal alcalino y/o un compuesto de metal alcalinotérreo a una temperatura de superior a 150 °C.

El documento US-A-4.474.739 describe un método para eliminar sulfuro de hidrógeno y cianuro de hidrógeno del aire a temperaturas ambiente mediante contacto con un catalizador activado seco formado por sales de paladio (II) y cobre (II), tales como cloruros, en un sustrato de alúmina, a una temperatura en el intervalo de -20 °C a 85 °C.

Por lo tanto, es un objeto de la invención proporcionar catalizadores para la eliminación de azufre oxidativa y métodos de preparación y uso de los mismos.

Es un objeto adicional de la invención proporcionar catalizadores para la eliminación de azufre oxidativa que pueden tratar flujos de combustible que contienen un alto contenido de azufre y tienen una alta tolerancia a contaminantes.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un método para eliminar compuestos que contienen azufre como se define en la reivindicación 1. Los catalizadores que pueden usarse en el método de la invención también se describen en el presente documento.

Los catalizadores para la eliminación de azufre oxidativa y métodos para la preparación y el uso de los mismos se describen en el presente documento. Los catalizadores contienen una o más sales de metal reactivas dispersas en uno o más sustratos.

Los sustratos adecuados incluyen óxidos de metal y metaloides, óxidos mixtos de metales y de metaloides, carbono activado, y combinaciones de los mismos. El uno o más materiales de sustrato están generalmente presentes en una cantidad de aproximadamente el 80 % a aproximadamente el 99 % en peso del catalizador, preferentemente de aproximadamente el 80 % a aproximadamente el 95 % en peso del catalizador, más preferentemente de aproximadamente el 90 % a aproximadamente el 95 % en peso del catalizador.

Las sales de metal reactivas adecuadas incluyen aquellas sales que contienen metales multivariables que tienen una valencia o estados de oxidación variables y que tienen actividad catalítica con compuestos de azufre presentes en flujos de combustible gaseoso.

Los ejemplos de estas clases de sales incluyen cloruros de metales de transición que tienen múltiples estados de

oxidación, sulfatos de metales de transición que tienen múltiples estados de oxidación, y combinaciones de los mismos.

Los ejemplos de especies de estas sales incluyen CuCl , MnCl_2 , FeCl_2 , FeSO_4 , NiCl_2 y NiSO_4 . Las sales de metales reactivas pueden usarse en solitario o en combinaciones de una o más de las sales que se han descrito anteriormente. La una o más sales de metal reactivas están presentes en una cantidad de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 20 % en peso del catalizador, preferentemente de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 10 % en peso del catalizador, más preferentemente de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 10 % en peso del catalizador. La cantidad de una o más sales reactivas puede ser de aproximadamente el 7 % en peso del catalizador.

El catalizador puede contener uno o más compuestos que funcionan como una esponja de oxígeno en las condiciones de reacción para la eliminación de azufre oxidativa. La esponja de oxígeno puede ser típicamente uno o más óxidos de metal. Los ejemplos de óxidos de metal adecuados, tales como, pero sin limitación, óxidos de lantánidos, tal como óxido de cerio, óxidos de metales alcalinotérreos, tal como óxido de magnesio, y óxidos de metales de transición, tal como óxido de níquel.

Los catalizadores pueden formarse de cualquier forma, tal como polvo, gránulos, bolitas, bloques, anillos, trilóbulos, extrudados, sillas o monolitos. Los catalizadores pueden atraparse dentro de una matriz microfibrrosa. La matriz microfibrrosa puede formarse a partir de metales, aleaciones, polímeros, cerámica, vidrio, fibra de carbono, o combinaciones de los mismos.

Los catalizadores pueden usarse para eliminar oxidativamente los compuestos que contienen azufre de flujos de combustible, particularmente flujos de combustible gaseoso que tienen alto contenido de azufre. Los ejemplos de flujos de combustible gaseoso incluyen biogás, gas de fractura, biomasa gasificada, carbón/betún gasificado, gases de gas natural y pozos de petróleo, gases de vertederos, y gases de operaciones agrícolas y pecuarias.

Los catalizadores descritos en el presente documento pueden usarse para reducir la cantidad de especies que contienen azufre de entrada en aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 10 %, preferentemente de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 20 %, preferentemente de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 50 %, más preferentemente de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 75 %, mucho más preferentemente de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 95 % después de la condensación del azufre elemental líquido. La cantidad de especies que contienen azufre de entrada puede disminuirse al menos un 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 25 %, 30 %, 35 %, 40 %, 45 %, 50 %, 55 %, 60 %, 65 %, 70 %, 75 %, 80 %, 85 %, 90 %, 95 %, 96 %, 97 %, 98 %, o un 99 % después de la condensación de azufre elemental líquido. Si se requiere una desulfuración adicional, la salida de gas puede pasarse a través de un lecho de sorbente u otro sistema de eliminación de azufre para eliminar especies que contienen azufre restantes.

Los catalizadores descritos en el presente documento muestran generalmente una alta tasa de conversión en un único paso. Por ejemplo, los catalizadores mostraron una velocidad de conversión en un único paso del 85-99 % a 200 °C y una relación atómica oxígeno-azufre (O/S) se 1,2 en presencia de 0,4 % H_2S - 20 % H_2 -79,6 % CO_2 . Se consiguieron resultados similares usando CH_4 en lugar de CO_2 . Además, no se detectó SO_2 con ninguno de los catalizadores basados en sales metálicas.

Los catalizadores descritos en el presente documento están activos sobre una diversidad de temperaturas. Por ejemplo, los catalizadores muestran una conversión porcentual del 85-90 % a 200 °C, del 80-85 % a 180 °C y del 90-95 % a 220 °C en una relación O/S de aproximadamente 1 a aproximadamente 2, preferentemente aproximadamente 1,2. En el intervalo de temperatura de 180-220 °C, no se detectó SO_2 por GC-PFPD y el azufre elemental fue el único producto. Los datos muestran que el catalizador da como resultado una conversión del azufre eficiente incluso con variaciones de temperatura significativas con poca o ninguna producción de SO_2 . El intervalo de temperatura operativa ideal es de aproximadamente 160 °C a aproximadamente 300 °C, preferentemente de aproximadamente 180 °C a aproximadamente 250 °C.

Los catalizadores descritos en el presente documento generan poco o nada de SO_2 como subproducto. Los catalizadores mostraron una tasa de conversión de azufre de 0,83-0,95 sobre una relación O/S de 1,2-2,4. En una relación de 1,2, el 20 % por encima de la cantidad estequiométrica, no se detectó SO_2 . Después de que la relación O/S aumentase a 2,4 (o el 140 % de exceso de oxígeno por encima de la cantidad estequiométrica), aún no se detectó SO_2 . Esto sugiere que el catalizador tiene una selectividad muy alta para la formación de azufre elemental y que la formación de SO_2 es inapreciable haciendo a estos catalizadores excelentes candidatos para aplicaciones de

pilas de combustible. La cantidad de SO₂ generada puede ser menor de aproximadamente el 5 %, 4 %, 3%, 2 %, 1 %, 0,9 %, 0,8 %, 0,7 %, 0,6 %, 0,5 %, 0,4 %, 0,3%, 0,2 %, o el 0,1 % a una relación de oxígeno con respecto a azufre de 1-100, 1-50, 1-25, 1-20, o 1-10.

- 5 La eficiencia del catalizador también se evaluó en función de la velocidad de flujo. La misma cantidad de catalizador se ensayó en velocidad de flujo variable o velocidad espacial horaria del gas (GHSV) a una temperatura constante de 200 °C. El catalizador se ensayó inicialmente a una GHSV de 1000 h⁻¹. La velocidad de conversión de azufre se mantuvo a 0,87-0,93 con la GHSV variable de 500 a 2000 h⁻¹. Los datos muestran que el lecho del catalizador puede tolerar una variación significativa en el caudal.
- 10 Los catalizadores descritos en el presente documento muestran una o más de las propiedades que se han descrito anteriormente. Los catalizadores pueden mostrar cualquier combinación de las propiedades que se han enumerado anteriormente.
- 15 Además de H₂S, los catalizadores OSR descritos en el presente documento también pueden oxidar otras especies de azufre, tales como mercaptanos y COS. Los datos muestran que los catalizadores descritos en el presente documento convierten un alto porcentaje de mercaptanos, tal como butil tiol. El catalizador redujo el butanotiol de 500 ppmv a menos de 100 ppmv.
- 20 Los catalizadores OSR descritos en el presente documento convierten típicamente el 85-95 % de las especies de azufre en flujos de combustible gaseoso, tal como biogás, en azufre elemental. Los catalizadores se formulan para mejorar la vida útil del catalizador para la desulfurización de flujos de combustible gaseoso que contienen un alto contenido de azufre. Los catalizadores son termodinámicamente estables en presencia de contaminantes tales como CO₂, NH₃, compuestos halogenados y las temperaturas de proceso.
- 25 Dado que la mayor parte (85-95 %) del azufre se elimina por OSR en forma de azufre elemental, el consumo de adsorbente y la generación de residuos sólidos han disminuido en un factor de 7-20 en comparación con los enfoques de adsorbentes tradicionales. Además, debido a las temperaturas operativas relativamente altas de los catalizadores, la reacción OSR tiene lugar rápidamente, con las GHSV típicamente en el intervalo de 500-2000 h⁻¹.
- 30 Como resultado, el reactor OSR es típicamente pequeño, aprox. 168-670 litros para un sistema de 500 kWe. Por lo tanto, el enfoque catalítico puede reducir significativamente el tamaño, peso y coste global del proceso de desulfurización. El coste anual de la combinación de OSR y adsorbente es inferior al coste del mejor adsorbente de azufre disponible en el mercado con una elevada capacidad de azufre de 0,35 g/g de adsorbente.
- 35 Debido al reducido coste del catalizador, una larga vida útil del catalizador anticipada y el reducido consumo de adsorbente, se espera que los catalizadores descritos en el presente documento proporcionen una reducción del 20-60 % en el coste de la desulfurización anual para el biogás con intervalos de contenido de azufre de 1000-5000 ppmv en comparación con el mejor enfoque de adsorbente.

40 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La figura 1 es un gráfico que muestra el porcentaje de conversión de H₂S en función de la temperatura (°C) usando gamma-alúmina como catalizador en presencia de oxígeno y dióxido de azufre. El porcentaje de conversión se realizó con una mezcla H₂S-H₂ a una GHSV de 5000 hr⁻¹. La relación O/S fue de 1,5.

- 45 La figura 2 es un gráfico que muestra el porcentaje de conversión de H₂S en función del tiempo (minutos) para diversos catalizadores. La velocidad de conversión se midió a 200 °C y una relación O/S de 1,2 en presencia de 0,4 % H₂S - 20 % H₂ -79,6 % CO₂ a una GHSV de 1000 h⁻¹.

- 50 La figura 3 es un gráfico que muestra el porcentaje de conversión de compuestos de azufre COS y butil tiol en función del tiempo (minutos) para KI/MgO-Al₂O₃ a 200 °C y una GHSV de 1000 hr⁻¹ y una relación O/S de 1,2.

- La figura 4 es un gráfico que muestra la tasa de conversión de compuestos de azufre en función del tiempo (minutos) para KIMgO-Al₂O₃ a diferente relación O/S a 200 °C con 4000 ppmv de H₂S en una mezcla H₂-CO₂ a una GHSV de 1000 h⁻¹.

La figura 5 es un gráfico que muestra la tasa de conversión de compuestos de azufre en función del tiempo (minutos) para KI/MgO-Al₂O₃ a diferentes temperaturas. El catalizador se ensayó inicialmente a 200 °C con 4000 ppmv de H₂S en una mezcla H₂-N₂ a una GHSV de 1000 hr⁻¹.

La figura 6 es un gráfico que muestra la tasa de conversión de compuestos de azufre en función del tiempo (minutos) para KI/MgO-Al₂O₃ a diferentes GHSV. El ensayo se realizó a 200 °C con 4000 ppmv de H₂S en una mezcla H₂-CO₂.

5

La figura 7 es un gráfico que muestra la conversión de H₂S para FeSO₄/CeO₂-TiO₂ a una alta GHSV de 10186 hr⁻¹. El catalizador se ensayó a 200 °C con 4000 ppmv de H₂S en una mezcla H₂-CO₂-N₂.

La figura 8 es un gráfico que muestra la conversión de H₂S en función de la temperatura para FeC₁₂/CeO₂-Al₂O₃ a una GHSV de 10186 hr⁻¹. El ensayo se realizó inicialmente a 200 °C con 4000 ppmv de H₂S en una mezcla H₂-CO₂.

10

La figura 9 es un gráfico que muestra la conversión de H₂S para MnCl₂/CeO₂-Al₂O₃ a 200 °C y una GHSV de 1000 hr⁻¹. El ensayo se realizó con 4000 ppmv de H₂S en una mezcla H₂-CO₂.

La figura 10 describe el contenido de azufre de diversos flujos de combustible gaseoso y los requisitos de azufre para diversas aplicaciones.

15

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

20 I. Definiciones

"Eliminación de azufre oxidativa", como se usa en el presente documento, se refiere en general a la oxidación de compuestos que contienen azufre para dar azufre elemental. En una realización particular, los compuestos que contienen azufre se oxidan para dar azufre elemental con poca o ninguna generación de dióxido de azufre.

25

"Catalizador", como se usa en el presente documento, se refiere a uno o más sustratos en combinación con uno o más compuestos o materiales que tienen actividad catalítica.

"Sustrato", como se usa en el presente documento, se refiere a uno o más materiales de soporte que pueden ser no reactivos al entrar en contacto por flujos de combustibles que contienen azufre y gases que contienen oxígeno. Parte de la reacción del material de sustrato puede tolerarse siempre que no afecte de forma adversa a la reacción de eliminación de azufre oxidativa.

30

"Sales de metal reactivas", como se usa en el presente documento, se refieren generalmente a sales metálicas responsables de la actividad catalítica con especies que contienen azufre que se encuentran en el flujo de combustible.

35

"Absorbido físicamente", como se usa en el presente documento, significa generalmente que la una o más sales de metal reactivas están asociadas físicamente a (por ejemplo, físicamente adsorbidas a), no químicamente únicas a, el uno o más sustratos.

40

"Esponja de oxígeno", como se usa en el presente documento, se refiere a un compuesto o compuestos que facilitan la adsorción, el transporte y/o la reacción de oxígeno.

"Impregnación", como se usa en el presente documento, se refiere generalmente al proceso de poner las sales de metal reactivas, esponjas de oxígeno, y/o sus precursores sobre y/o en los soportes. En algunas realizaciones, esto se hace dejando que el sustrato interactúe con estos componentes, típicamente en una solución. La etapa de impregnación puede seguirse de tratamientos térmicos para generar el catalizador en su forma final.

45

"Fluido", como se usa en el presente documento, se refiere generalmente a una sustancia que no tiene una forma fija y se produce fácilmente a presión externa, tal como un líquido o gas. El flujo de combustible fluido puede estar en forma de un líquido o gas.

50

"Flujo de combustible gaseoso", como se usa en el presente documento, se refiere generalmente a un flujo de combustible que está en forma de gas.

55

"Gas o gases que contienen oxígeno", como se usa en el presente documento, se refiere generalmente a oxígeno, gases enriquecidos con oxígeno, mezclas de gases que contienen oxígeno elemental, tal como aire, o gases que contienen moléculas que contienen oxígeno, tales como ozono (O₃), peróxidos de hidrógeno (H₂O₂), SO₂.

"Alto contenido de azufre", como se usa en el presente documento, se refiere generalmente a flujos de combustible, tales como flujos de combustible gaseoso, que contienen compuestos que contienen azufre en una cantidad de al menos aproximadamente 300 ppm a aproximadamente 40.000 ppm.

5

"Estable", como se usa en el presente documento, se refiere generalmente a que los catalizadores son térmicamente estables y químicamente estables. "Térmicamente estable", como se usa en el presente documento, se refiere a que los catalizadores pueden oxidar compuestos que contienen azufre a 200 °C-300 °C con poca o ninguna descomposición del catalizador. "Químicamente estable", como se usa en el presente documento, significa

10

II. Catalizadores para su Uso en el Método de la Invención

15

A. Sustrato

Los catalizadores descritos en el presente documento contienen uno o más sustratos.

20

Los sustratos adecuados incluyen carbono activado, óxidos de metal o de metaloides, y combinaciones de los mismos. El sustrato pueden ser dos o más óxidos de metal o de metaloides, denominados en el presente documento como óxidos metálicos mixtos. Los metales adecuados incluyen metales de transición, tal como titanio, y metaloides, tales como silicio y aluminio. Los óxidos de metal o de metaloides ejemplares incluyen, pero sin limitación, óxido de aluminio (Al_2O_3), dióxido de titanio (TiO_2), dióxido de silicio (SiO_2), cerio, y combinaciones de los mismos.

25

El uno o más materiales de sustrato están generalmente presentes en una cantidad de aproximadamente el 80 % a aproximadamente el 99 % en peso del catalizador, preferentemente de aproximadamente el 80 % a aproximadamente el 95 % en peso del catalizador, más preferentemente de aproximadamente el 90 % a aproximadamente el 95 % en peso de la composición.

30

Para cargar suficientes cantidades de las sales metálicas en los sustratos, se prefieren sustratos con mayor volumen de poro. El volumen de poro típico es alrededor de 0,2-1,2 cc/g de soporte. El diámetro de poro medio típico está en el intervalo de 10-200 Å. La elevada área superficial ayuda a facilitar la reacción de oxidación. El área superficial típica está en el intervalo de 40-600 m²/g de soporte.

35

El tamaño de partícula es típicamente inferior a 3 mm debido a la lenta transferencia de masa del vapor de azufre en el interior de las partículas de catalizador. Se selecciona un tamaño de partícula mínima de tal forma que se eviten caídas de presión significativas. Por consiguiente, el tamaño de partícula está típicamente en el intervalo de malla de 14-20 (0,8-1,4 mm).

40

B. Sales de metal reactivas

Los catalizadores descritos en el presente documento contienen una o más sales de metal reactivas que son principalmente responsables de la actividad catalítica del catalizador. Las sales metálicas pueden ser metales

45

multivariantes que tienen una valencia o estados de oxidación variables y que tienen actividad catalítica con compuestos de azufre en el flujo de combustible. Los ejemplos de estas clases de sales incluyen, pero sin limitación, cloruros de metales de transición que tienen múltiples estados de oxidación, sulfatos de metales de transición que tienen múltiples estados de oxidación, y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de especies de estas sales incluyen, pero sin limitación, $CuCl$, $MnCl_2$, $MnSO_4$ y $FeSO_4/Fe_2(SO_4)_3$.

50

55

Para las sales de metal reactivas descritas en el presente documento, se prefiere que (1) los iones metálicos estén en el menor o un estado de oxidación inferior; (2) los iones metálicos puedan oxidarse al siguiente estado de oxidación superior por oxígeno en el intervalo de temperatura de 100 °C-300 °C; (3) los iones metálicos en estados de oxidación superiores puedan oxidar H_2S para dar azufre elemental; (4) los cationes no se oxidarán por los iones metálicos en el siguiente estado de oxidación superior; y (5) las sales han de ser térmica y químicamente estables en diversas condiciones operativas.

Por ejemplo, $CuCl_2$ no es una sal de metal reactiva adecuada. Cu está en su mayor estado de oxidación, por lo tanto, puede reducirse únicamente para dar $CuCl$ con generación de ácido clorhídrico (HCl). Sin embargo, el HCl

afecta adversamente a la adsorción de H₂S sobre la superficie del catalizador. Además, HCl también es venenoso y corrosivo para la mayor parte de los catalizadores y el equipo del reactor, tales como las tuberías. Por la misma razón, otras sales de cloruro metálico, tal como FeCl₂, no son catalizadores adecuados.

- 5 Las sales de metal reactivas pueden ser sales de metales alcalinos y alcalinotérreos (no según la invención), particularmente aquellos metales después de la tercera fila en la tabla periódica, tal como las sales bromuro y yoduro. Los ejemplos incluyen, pero sin limitación, KI, CaI₂, y combinaciones de los mismos. Para sales tales como MnI₂ y MnBr₂, Mn no puede oxidarse a su mayor estado de oxidación sin oxidar I y quizá Br. Como resultado, se generan yoduro y bromuro elementales como intermedios. Estos intermedios pueden oxidar H₂S y generar azufre elemental. Por lo tanto, también pueden usarse sales que, tras la oxidación, general halógeno elemental, por ejemplo, yoduro y/o bromuro, que, a su vez, oxida H₂S para dar azufre elemental.

- Las sales de metales reactivas pueden usarse en solitario o en combinaciones de una o más de las sales que se han descrito anteriormente. La una o más sales de metal reactivas están presentes en una cantidad de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 20 % en peso del catalizador, preferentemente de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 10 % en peso del catalizador, más preferentemente de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 10 % en peso del catalizador. La cantidad de la una o más sales reactivas puede ser aproximadamente el 7 % en peso del catalizador.

20 C. Esponja de oxígeno

- El catalizador puede contener típicamente uno o más compuestos que funcionan como una esponja de oxígeno en las condiciones de reacción para la eliminación de azufre oxidativa. La esponja de oxígeno puede ser uno o más óxidos metálicos. Los ejemplos de óxidos metálicos adecuados incluyen, pero sin limitación, óxidos de lantánidos, tal como óxido de cerio, y óxidos de metales alcalinotérreos, tal como óxido de magnesio.

D. Forma del catalizador

- Los catalizadores descritos en el presente documento pueden prepararse de cualquier forma. Las formas ejemplares incluyen, pero sin limitación, polvo gránulos, bolitas, bloques, anillos, trilóbulos, sillas, extrudados o monolitos.

III. Métodos para preparar los catalizadores descritos en el presente documento

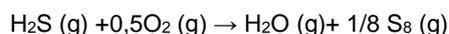
- Los catalizadores se preparan dispersando la una o más sales de metal reactivas sobre el uno o más sustratos. Las sales metálicas tienen interacciones débiles con los sustratos en comparación con catalizadores similares. Por ejemplo, las sales metálicas en los catalizadores descritos en el presente documento pueden eliminarse fácilmente disolviendo el catalizador en una solución acuosa. La una o más sales de metal reactivas se adsorben físicamente en el sustrato, no se unen químicamente al sustrato.

- Los catalizadores se preparan impregnando la una o más sales de metal reactivas en el sustrato. Una impregnación típica puede realizarse poniendo en contacto uniformemente una solución de sal de impregnación sobre las partículas de soporte mientras que se agita. Pueden añadirse múltiples sales reactivas en una etapa de impregnación o en múltiples etapas.

- Una vez que la etapa de impregnación está completa, el catalizador se seca. Los métodos de secado incluyen el paso de aire a través del catalizador a una temperatura elevada, por ejemplo, ~200 °C, para un secado rápido, o pasar gas seco a través del catalizador a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo prolongado para eliminar el agua cristalizada resultante de la impregnación. Por el contrario, los catalizadores que tienen una composición similar, tales como los catalizadores para el proceso Deacon, requieren una etapa de calcinación a alta temperatura (500 °C-800 °C), que permite la formación de enlaces químicos fuertes entre los catalizadores activos y el sustrato de óxido metálico.

IV. Métodos de eliminación de azufre oxidativa

- Se describen en el presente documento catalizadores que contienen una o más sales de metal reactivas impregnadas en uno o más sustratos. Los catalizadores pueden usarse para oxidar selectivamente compuestos que contienen azufre, tal como H₂S, para dar azufre elemental de acuerdo con la Ecuación 1.



El catalizador descrito en el presente documento puede usarse para tratar una diversidad de flujos de combustible, particularmente flujos de combustible gaseoso, tales como biogás, gas de fractura, biomasa gasificada y carbón/betún gasificado. Muchos de los flujos de combustible gaseoso tienen un alto contenido de azufre. Para ser
5 adecuados para su uso como combustibles de transporte y/o la generación de energía, el contenido de azufre ha de disminuirse significativamente. El esquema en la figura 10 describe el contenido de azufre de diversos flujos de combustible gaseoso y los requisitos de azufre para diversas aplicaciones.

Los catalizadores descritos en el presente documento pueden usarse para reducir la cantidad de especies que
10 contienen azufre de entrada de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 10 %, preferentemente de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 20 %, preferentemente de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 50 %, más preferentemente de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 75 %, mucho más preferentemente de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 95 % después de la condensación de azufre elemental líquido. En algunas realizaciones, la cantidad de especies que contienen azufre de entrada se
15 disminuye al menos un 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 25 %, 30 %, 35 %, 40 %, 45 %, 50 %, 55 %, 60 %, 65 %, 70 %, 75 %, 80 %, 85 %, 90 %, 95 %, 96 %, 97 %, 98 %, o un 99 % después de la condensación de azufre elemental líquido. Si se requiere más cantidad de desulfurización, el gas de salida puede pasarse a través de un lecho de sorbente para eliminar especies que contienen azufre restantes.

20 En un sistema de eliminación de azufre oxidativa típico, el sistema contiene un lecho de catalizador que contiene uno o más de los catalizadores descritos en el presente documento; una unidad de condensación que condensa el azufre elemental en el flujo de combustible gaseoso en azufre elemental líquido, y opcionalmente una unidad de sorbente o lavador que puede eliminar más de los compuestos que contienen azufre, si es necesario. Los sorbentes/sistemas disponibles en el mercado, tales como ZnO, carbono activado, lavado con agua, etc. son
25 adecuados para la eliminación de los compuestos que contienen azufre.

En algunos casos, puede acumularse azufre líquido en el interior de los poros de los catalizadores. Esta acumulación puede causar una grave desactivación del catalizador. En estos casos, el aumento periódico de la temperatura a un nivel superior eliminará el azufre líquido de los poros manteniendo al mismo tiempo la reacción en
30 condiciones ideales. Este enfoque puede prolongar la vida del catalizador.

Los catalizadores pueden usarse en combinación con oxígeno o un gas que contiene oxígeno. Los gases que contienen oxígeno adecuados incluyen, pero sin limitación, oxígeno, dióxido de azufre, aire, ozono, peróxido de hidrógeno, o combinaciones de los mismos. La concentración de oxígeno o gas que contiene oxígeno puede variar.
35 En algunas realizaciones, la relación atómica de oxígeno con respecto a azufre es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 100, preferentemente de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 100, más preferentemente de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 25, mucho más preferentemente de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 5. En realizaciones particulares, la relación atómica de oxígeno con respecto a azufre es de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 4,0.
40

Los catalizadores descritos en el presente documento mantienen generalmente una velocidad de conversión de un solo paso muy alta. Por ejemplo, los catalizadores mostraron una velocidad de conversión en un único paso del 85-99 % a 200 °C y una relación O/S de 1,2 en presencia de 0,4 % H₂S - 20 % H₂ - 79,6 % CO₂. Se consiguieron resultados similares usando CH₄ en lugar de CO₂. Además, no se detectó SO₂ con ninguno de los catalizadores
45 basados en sal metálica.

Los catalizadores descritos en el presente documento son activos sobre una diversidad de temperaturas. Por ejemplo, los catalizadores muestran un porcentaje de conversión del 85-90 % a 200 °C, 80-85 % a 180 °C y 90-95 % a 220 °C a una relación O/S de aproximadamente 1 a aproximadamente 2, preferentemente aproximadamente 1,2. En
50 el intervalo de temperatura de 180 °C-220 °C, no se detectó SO₂ por GC-PFPD y el azufre elemental fue el único producto. Los datos muestran que el catalizador da como resultado una conversión de azufre eficiente incluso con variaciones significativas de la temperatura con poca o ninguna producción de SO₂. El intervalo de temperatura operativa ideal es de aproximadamente 160 °C a aproximadamente 300 °C, preferentemente de aproximadamente 180 °C a aproximadamente 250 °C.
55

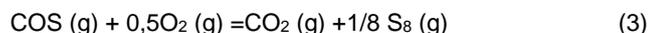
Puesto que los catalizadores de eliminación de azufre oxidativa (OSR) usan oxígeno como el oxidante, los catalizadores tienen un equilibrio extremadamente alto para cada reacción. Esto es una ventaja significativa sobre los catalizadores de reacción de Claus que se basan en SO₂ como el oxidante, y sufren limitaciones de equilibrio.

Los catalizadores OSR descritos en el presente documento usan los mismos soportes de catalizador usados en los catalizadores de reacción de Claus. Sin embargo, los catalizadores de reacción de Claus no contienen sales de metal reactivas. Por lo tanto, la reacción de Claus requiere temperaturas mucho mayores (300 °C-400 °C) para activar la reacción (véase la figura 1). En estas condiciones, la reacción puede alcanzar una conversión tal alta como del 90 % a 350 °C a una elevada relación O/S de 1,5; sin embargo, una cantidad significativa de H₂S se convierte en SO₂. El SO₂ es altamente corrosivo y un peligro para la salud y medioambiental por sí mismo. La producción de cantidades significativas de SO₂ también puede dañar componentes sensibles en las pilas de combustible y otros reactores.

10 Otros procesos de desulfurización oxidativa también utilizan relaciones de oxígeno con respecto a azufre atómico (O/S) muy altas para conseguir altas conversiones de azufre. El exceso de oxígeno reacciona con las especies de azufre para formar SO₂, un contaminante problemático en el lado del ánodo debido a la formación de sulfatos metálicos estables. En algunas realizaciones, la cantidad de SO₂ generada usando los catalizadores descritos en el presente documento es inferior a aproximadamente el 5 %, 4 %, 3%, 2 %, 1 %, 0,9 %, 0,8 %, 0,7 %, 0,6 %, 0,5 %, 15 0,4 %, 0,3%, 0,2 %, o el 0,1 % en una relación oxígeno-azufre de 1-100, 1-50, 1-25, 1-20, o 1-10.

Los catalizadores descritos en el presente documento mostraron una velocidad de conversión de azufre de 0,83-0,95 sobre una relación O/S de 1,2-2,4. En una relación del 1,2, el 20 % por encima de la cantidad estequiométrica, no se detectó SO₂. Después del aumento de la relación O/S a 2,4 (o un 140 % de exceso de oxígeno por encima de la cantidad estequiométrica), todavía no se detectó SO₂. Esto sugiere que el catalizador tiene una selectividad muy alta con respecto a la formación de azufre elemental y que la formación de SO₂ es inapreciable, haciendo a estos catalizadores excelentes candidatos para aplicaciones de pilas de combustible.

Además de H₂S, los catalizadores OSR descritos en el presente documento también pueden oxidar otras especies de azufre, tales como mercaptanos y COS. Se ensayaron varios catalizadores de sales metálicas para comprobar la oxidación de butil tiol y COS. La oxidación de butil tiol y COS se muestra en las reacciones 2 y 3. Ambas reacciones tienen altas constantes de equilibrio: 7,39 x 10²⁰ para n-butil tiol y 2,01 x 10²³ para COS a 200 °C.



Los resultados del ensayo muestran que los catalizadores descritos en el presente documento convierten un alto porcentaje de mercaptanos, tal como butil tiol. El catalizador redujo el butanotiol de 500 ppmv a menos de 100 ppmv.

Los catalizadores son menos activos para COS; la conversión se mantuvo a ~60 %. Esto sugiere que los catalizadores son mucho más activos contra moléculas que contienen uno o más grupos -SH. En casos de altas concentraciones de COS puede usarse un reactor de hidrólisis de COS antes de la introducción del gas en el lecho del catalizador. Dado que la mayor parte de las mezclas de gases para pilas de combustible, tal como gas natural y reformado, contienen niveles extremadamente bajos de COS, los catalizadores descritos en el presente documento pueden usarse para eliminar compuestos con altas concentraciones de azufre de flujos de gas para aplicaciones de pilas de combustible. Además, la conversión del azufre en diversas relaciones O/S se mantuvo estable. La conversión de azufre estable en el intervalo de 0,83-0,95. La relación O/S parecía no tener ningún efecto significativo sobre la velocidad de conversión del azufre.

La eficiencia del catalizador también se evaluó en función del caudal. La misma cantidad de catalizador se ensayó en un caudal variable o velocidad espacial horaria del gas (GHSV) a una temperatura constante de 200 °C. El catalizador se ensayó inicialmente a una GHSV de 1000 h⁻¹. La velocidad de conversión del azufre se mantuvo a 0,87-0,93 con la GHSV variable de 500 a 2000 h⁻¹. Los datos muestran que el lecho de catalizador puede tolerar una variación significativa en el caudal.

Los catalizadores OSR descritos en el presente documento convierten típicamente el 85-95 % de las especies de azufre en flujos de combustible gaseoso, tal como biogás, en azufre elemental. Los catalizadores se formulan para mejorar la vida útil del catalizador para la desulfurización de flujos de combustible gaseoso que contienen un alto contenido de azufre. Los catalizadores son termodinámicamente y químicamente estables en presencia de contaminantes tales como CO₂, NH₃, compuestos halogenados y las temperaturas de proceso, de acuerdo con análisis realizados con HSC Chemistry v7.0.

Dado que la mayor parte (85-95 %) de azufre se elimina por OSR en forma de azufre elemental, el consumo de

adsorbente y la generación de residuos sólidos han disminuido en un factor de 7-20 en comparación con los enfoques de adsorbentes tradicionales. Además, debido a las temperaturas operativas relativamente altas de los catalizadores, la reacción OSR tiene lugar rápidamente, con las GHSV típicamente en el intervalo de 500-2000 h⁻¹. Como resultado, el reactor OSR es típicamente pequeño, aprox. 168-670 litros para un sistema de 500 kWe. Por lo tanto, el enfoque catalítico puede reducir significativamente el tamaño, peso y coste global del proceso de desulfurización. El coste anual de la combinación de OSR y adsorbente es inferior al coste del mejor adsorbente de azufre disponible en el mercado con una elevada capacidad de azufre de 0,35 g/g de adsorbente.

Los catalizadores descritos en el presente documento muestran una o más de las propiedades que se han descrito anteriormente. Los catalizadores pueden mostrar cualquier combinación de las propiedades que se han enumerado anteriormente.

Debido al reducido coste del catalizador, una larga vida útil del catalizador anticipada y el reducido consumo de adsorbente, se espera que los catalizadores descritos en el presente documento proporcionen una reducción del 20-60 % en el coste de la desulfurización anual para el biogás con intervalos de contenido de azufre de 1000-5000 ppmv en comparación con el mejor enfoque de adsorbente.

Ejemplos

20 Ejemplo 1. Preparación de catalizadores de eliminación de azufre oxidativa (OSR)

Se impregnaron 10 gramos de Al₂O₃ con un volumen de poro de 0,6 cc/g con 6 ml de una solución de nitrato de cerio (0,5 mol/L). Las partículas impregnadas se secaron en una corriente de aire fluyente (100 ml/min) durante 8 horas. Después, las partículas se calcinaron en un horno a 500 °C al aire. Después de enfriar las partículas soportadas a temperatura ambiente, se impregnan de nuevo con 6 ml de una solución de FeSO₄ (1 mol/L). Las partículas impregnadas se secaron en una corriente de aire fluyente a temperatura ambiente. Después de la caída del peso de partícula a 12,5 gramos, las partículas de catalizador se secaron a 200 °C durante 30 minutos en una corriente de aire fluyente. La temperatura de secado puede ser la misma temperatura usada para la reacción OSR.

30 Ejemplo 2. Rendimiento de la eliminación de azufre oxidativo de los catalizadores OSR basados en sal metálica

Los siguientes catalizadores se evaluaron para comprobar la eliminación de azufre oxidativa: (1) CuCl-Al₂O₃; (2) MnCl₂/CeO₂-Al₂O₃; (3) FeSO₄/CeO₂-Al₂O₃; (4) KI/MgO-Al₂O₃; y (5) CeO₂-Al₂O₃. Los catalizadores se ensayaron a 200 °C en una relación O/S de 0,6 en presencia de 0,4 % H₂S - 20 % H₂ - 79,6 % CO₂ a una GHSV de 1000 h⁻¹. Los resultados se muestran en la figura 2.

Todos los catalizadores, con la excepción del catalizador (5), mostraron más del 85 % de conversión de H₂S durante un periodo de casi 5 horas. El catalizador (5), CeO₂-Al₂O₃, que carece de una sal de metal reactiva, mostró signos de desactivación al comienzo en menos de 100 minutos. Este paralelismo indica en la bibliografía que los catalizadores de óxido metálico mixtos son propensos a la desactivación después de un corto periodo de tiempo.

Ejemplo 3. Actividad de desulfurización para especies que contienen azufre distintas de H₂S

El catalizador KI/MgO-Al₂O₃ se evaluó para compuestos que contenían azufre distintos de H₂S. El catalizador se ensayó a 200 °C en una relación O/S de 1,2 en presencia de (1) 500 ppmv de butanotiol-metano y (2) 1000 ppmv de COS-N₂ a una GHSV de 1000 h⁻¹. Los resultados se muestran en la figura 3.

La figura 3 muestra que los catalizadores convierten un alto porcentaje de mercaptanos, tal como butil tiol. El catalizador redujo el butanotiol de 500 ppmv a menos de 100 ppmv. El catalizador fue menos activo para COS; la conversión se mantuvo a ~60 %. Esto sugiere que los catalizadores son mucho más activos contra el grupo que contiene SH. Además, la conversión del azufre en diversas relaciones O/S se mantuvo estable. La conversión de azufre estaba en el intervalo de 0,83-0,95. La relación O/S no parecía tener ningún efecto significativo sobre la velocidad de conversión del azufre.

Ejemplo 4. Conversión del azufre en función de la relación O/S

El catalizador KI/MgO-Al₂O₃ se evaluó para comprobar el porcentaje de conversión de azufre en función de la relación O/S. El catalizador se ensayó a 200 °C con 4000 ppmv de H₂S en H₂-CO₂ a una GHSV de 1000 h⁻¹. La

relación O/S varió de 1,2 a 2,4 y de 2,4 a 1,2. Los resultados se muestran en la figura 4.

Los catalizadores mostraron una velocidad de conversión de azufre de 0,83-0,95 sobre una relación O/S 1,2-2,4. En una relación de 1,2, el 20 % por encima de la cantidad estequiométrica, no se detectó SO₂. Después de aumentar la relación O/S a 2,4 (o un 140 % de exceso de oxígeno por encima de la cantidad estequiométrica), todavía no se detectó SO₂. Esto sugiere que el catalizador tiene una selectividad muy alta con respecto a la formación de azufre elemental y que la formación de SO₂ es inapreciable.

Ejemplo 5. Conversión de azufre en función de la temperatura

El catalizador de KI/MgO-Al₂O₃ se evaluó para comprobar el porcentaje de conversión del azufre en función de la temperatura. El catalizador se ensayó con 4000 ppmv de H₂S en H₂-N₂ a una GHSV de 1000 hr⁻¹. La temperatura inicial fue de 200 °C. La temperatura se redujo a 180 °C y después se elevó a 220 °C. Los resultados se muestran en la figura 5.

A 200 °C, el catalizador tuvo una velocidad de conversión del azufre de 0,88-0,9. A una temperatura inferior, 180 °C, la conversión de azufre cayó ligeramente a 0,83; a una temperatura mayor, 220 °C, la conversión aumentó a 0,93. En el intervalo de temperatura 180-220 °C, no se detectó SO₂ por GC-PFPD y el azufre elemental era el único producto. Los datos muestran que el catalizador da como resultado una conversión de azufre eficiente incluso con variaciones significativas de la temperatura con poca o ninguna producción de SO₂.

Ejemplo 6. Conversión de azufre en función del caudal

El catalizador de KI/MgO-Al₂O₃ se evaluó para comprobar el porcentaje de conversión de azufre en función del caudal (GHSV). El catalizador se ensayó a 200 °C con 4000 ppmv de H₂S en H₂-N₂. La GHSV fue de 1000 hr⁻¹. La GHSV se aumentó a 2000 hr⁻¹ y después se redujo a 500 hr⁻¹. Los resultados se muestran en la figura 6.

La velocidad de conversión del azufre se mantuvo a 0,87-0,93 con la GHSV variable de 500 a 2000 h⁻¹. Los datos muestran que el lecho de catalizador puede tolerar una variación significativa en el caudal.

Ejemplo 7. Catalizador basado en sulfato de hierro (II) (FeSO₄)

Un catalizador basado en sulfato de hierro se soportó sobre CeO₂-TiO₂. El catalizador se evaluó para comprobar el porcentaje de conversión de azufre a 200 °C y una GHSV de 10186 h⁻¹. El gas de prueba fue 4000 ppmv de H₂S en H₂-CO₂-N₂. Los resultados se muestran en la figura 7.

La conversión de azufre se mantuvo a 0,84-0,93 y el rendimiento de la desulfurización fue muy estable a esta GHSV, que es 10 veces mayor que la GHSV usada en otros estudios. Este resultado sugiere que el catalizador OSR puede reducirse adicionalmente.

Ejemplo 8. Catalizador basado en cloruro de hierro (II)

El catalizador FeCl₂/CeO₂-Al₂O₃ se evaluó para comprobar el porcentaje de conversión de azufre en función de la temperatura. El catalizador se ensayó con 4000 ppmv de H₂S en H₂-CO₂-N₂. La GHSV fue de 10186 hr⁻¹. La temperatura inicial fue de 200 °C. La temperatura se disminuyó a 180 °C y después se aumentó a 200 °C y 220 °C. Los resultados se muestran en la figura 8.

A esta alta GHSV, el catalizador mantuvo una alta conversión de 0,8-0,94 con la variación significativa de temperatura. Los datos sugieren que esta formulación de catalizador tiene buena tolerancia a la temperatura.

Ejemplo 9. Catalizador basado en cloruro de manganeso (II)

El catalizador MnCl₂/CeO₂-Al₂O₃ se evaluó para comprobar la oxidación de H₂S. El catalizador se ensayó con 4000 ppmv de H₂S en H₂-CO₂-N₂. La GHSV fue de 1000 hr⁻¹. La temperatura fue de 200 °C. Los resultados se muestran en la figura 9. MnCl₂ demostró una conversión muy estable y elevada de 0,88-0,97 durante el ensayo.

REIVINDICACIONES

1. Un método para eliminar compuestos que contienen azufre de flujos de combustible fluido, comprendiendo el método poner en contacto el flujo de combustible gaseoso con uno o más catalizadores que comprenden uno o más sustratos y una o más sales de metal reactivas para convertir los compuestos que contienen azufre en azufre elemental, donde la una o más sales de metal reactivas se seleccionan de entre cloruros de metales de transición que tienen múltiples estados de oxidación, sulfatos de metales de transición que tienen múltiples estados de oxidación, y combinaciones de los mismos, donde el metal está en el estado de oxidación más bajo o un estado de oxidación inferior.
- 10 2. El método según la reivindicación 1, donde el método comprende además poner en contacto el flujo de combustible gaseoso con el uno o más catalizadores en presencia de un gas que contiene oxígeno.
3. El método según la reivindicación 2, donde el gas que contiene oxígeno se selecciona de entre el grupo que consiste en oxígeno, dióxido de azufre, aire, ozono, peróxido de hidrógeno, o combinaciones de los mismos.
- 15 4. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el flujo de combustible gaseoso tiene un contenido de azufre del 4 % en vol. o menor.
- 20 5. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el flujo de combustible gaseoso se selecciona de entre el grupo que consiste en gases de vertedero, gas natural de pozos de gas natural, gases inflamables de pozos de petróleo, gases inflamables de arenas bituminosas, gas de síntesis, y gas de combustión (metano).
- 25 6. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde los compuestos que contienen azufre se seleccionan de entre el grupo que consiste en H_2S , CS_2 , mercaptanos, tioles, COS, R-S-R, y combinaciones de los mismos.
- 30 7. El método según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, donde relación atómica oxígeno-azufre en el interior del flujo gaseoso es de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 y/o el flujo de combustible fluido entra en contacto con el catalizador a una temperatura de 160 °C a 300 °C, preferentemente a una temperatura de 180 °C a 250 °C.
- 35 8. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el contenido de azufre de la fuente de combustible fluido, después del contacto con el catalizador y la eliminación del azufre elemental, se reduce en al menos aproximadamente el 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 25 %, 30 %, 35 %, 40 %, 45 %, 50 %, 55 %, 60 %, 65 %, 70 %, 75 %, 80 %, 85 %, 90 %, 95 %, 96 %, 97 %, 98 %, o el 99 % en comparación con el contenido de azufre de entrada antes del contacto con el catalizador durante un periodo de al menos 1, 2, 3, 5, 6, 7, 10, 12, 15, 21 o 30 días.
- 40 9. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde menos del 5 %, 4 %, 3%, 2 %, 1 %, 0,9 %, 0,8 %, 0,7 %, 0,6 %, 0,5 %, 0,4 %, 0,3%, 0,2 %, o el 0,1 % de las especies de azufre se convierten en SO_2 .
10. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el catalizador tiene una conversión en un único paso del 80 % al 99 %, preferentemente del 85 % al 99 %, a 200 °C y una relación atómica oxígeno-azufre de aproximadamente 1,2-40.
- 45 11. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde el catalizador tiene una velocidad de conversión de al menos el 80 % a una GHSV de 500-15.000 hr^{-1} o un tiempo de permanencia de 0,24 a 7,2 segundos.
- 50 12. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde la fuente de combustible fluido se pasa a través de un material sorbente, un lavador, u otros materiales o sistemas de eliminación de azufre para eliminar las especies que contienen azufre restantes, preferentemente en el que la cantidad de especies de azufre restantes después de pasar la fuente de combustible fluido a través del material sorbente es de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 0,1 ppm.
- 55 13. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde el uno o más sustratos comprenden un óxido de metal u óxidos de metal mixtos.

14. El método según la reivindicación 13, donde el óxido de metal u óxidos de metal mixtos se seleccionan de entre el grupo que consiste en óxido de aluminio, dióxido de titanio (TiO₂), dióxido de silicio (SiO₂), y combinaciones de los mismos.
- 5
15. El método según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, donde el uno o más sustratos es carbono activado.
16. El método según reivindicación 1, donde la una o más sales de metal se seleccionan de entre el grupo que consiste en CuCl, MnCl₂, MnSO₄, FeCl₂, FeSO₄, NiCl₂, NiSO₄, y combinaciones de los mismos.
- 10
17. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, donde la una o más sales de metal están presentes en una cantidad de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 20 % en peso de la composición, preferentemente de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 10 % en peso de la composición, más preferentemente de aproximadamente el 4 % a aproximadamente el 8 % en peso de la composición, y/o el uno o más óxidos de metal están presentes en una cantidad de aproximadamente el 80 % a aproximadamente el 99 % en peso de la composición, preferentemente de aproximadamente el 80 % a aproximadamente el 90 % en peso de la composición.
- 15
- 20 18. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, donde el catalizador comprende además un compuesto que es una esponja de oxígeno.
19. El método según la reivindicación 18, donde el compuesto es un óxido de lantánido, preferentemente óxido de cerio, o donde el compuesto es óxido de magnesio y/o óxido de níquel.
- 25
20. El método según cualquiera de las reivindicaciones 18 o 19, donde el compuesto está presente en una cantidad de aproximadamente menos del 10 % en peso por peso del catalizador, preferentemente de aproximadamente el 2 % a aproximadamente el 7 % en peso de la composición.
- 30 21. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, donde (1) los iones metálicos en el estado de oxidación lo más bajo posible se oxidan hasta el siguiente estado de oxidación superior por oxígeno en el intervalo de temperatura de 100 °C-300 °C; (2) los iones metálicos en estados de oxidación superiores pueden oxidar H₂S en azufre elemental; y (3) los cationes no se oxidarán por los iones metálicos en el siguiente estado de oxidación superior.
- 35

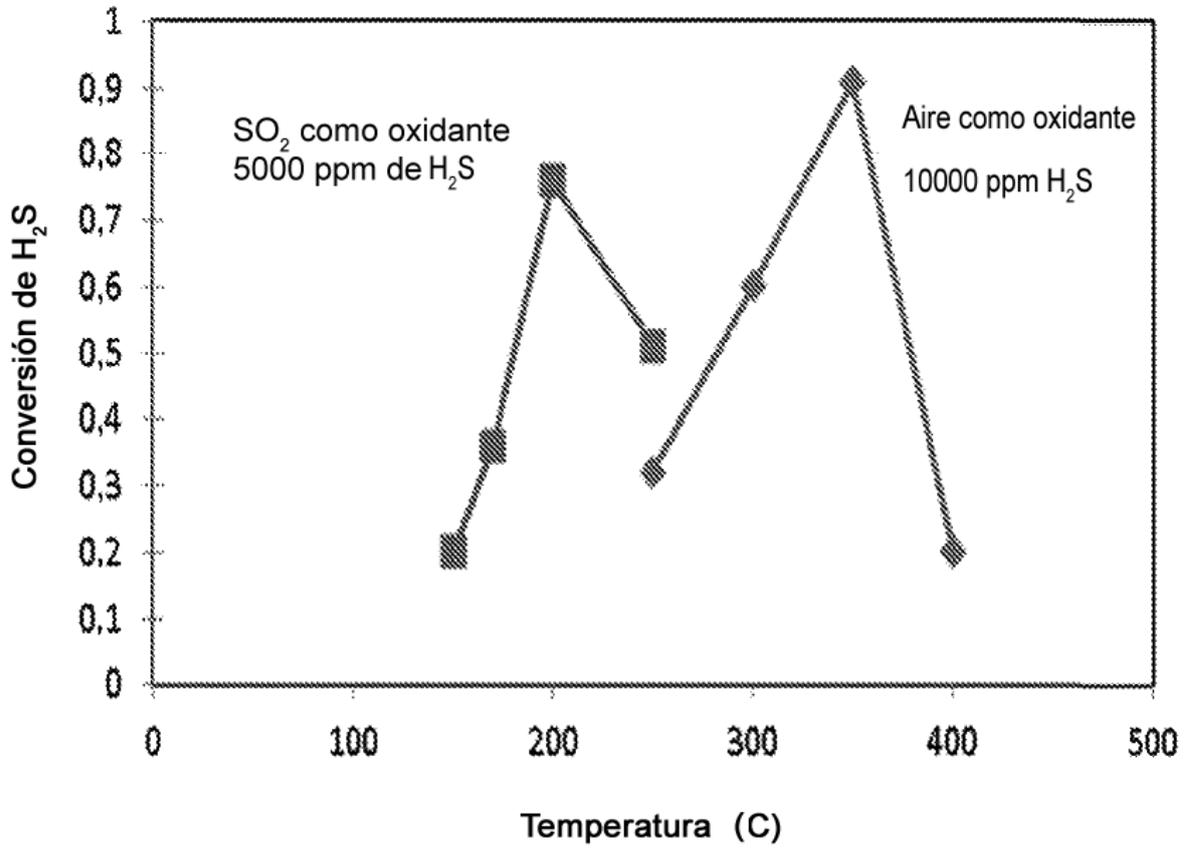


FIG. 1

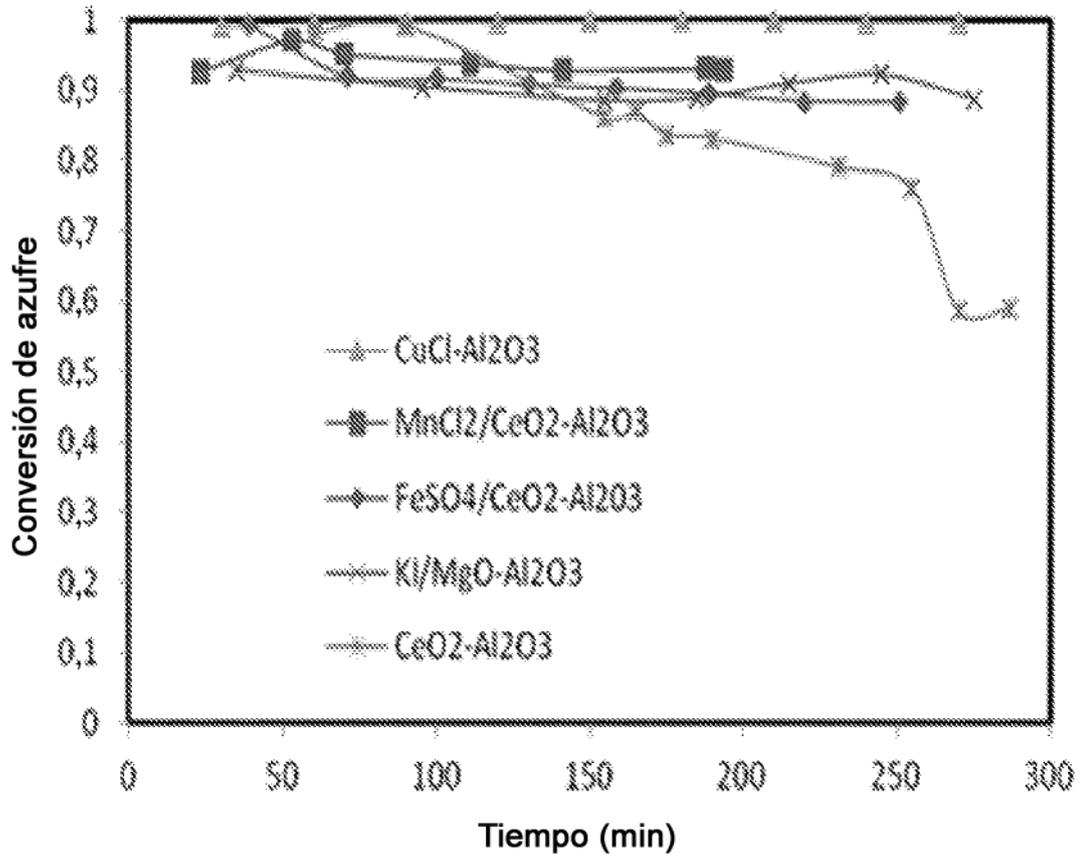


FIG. 2

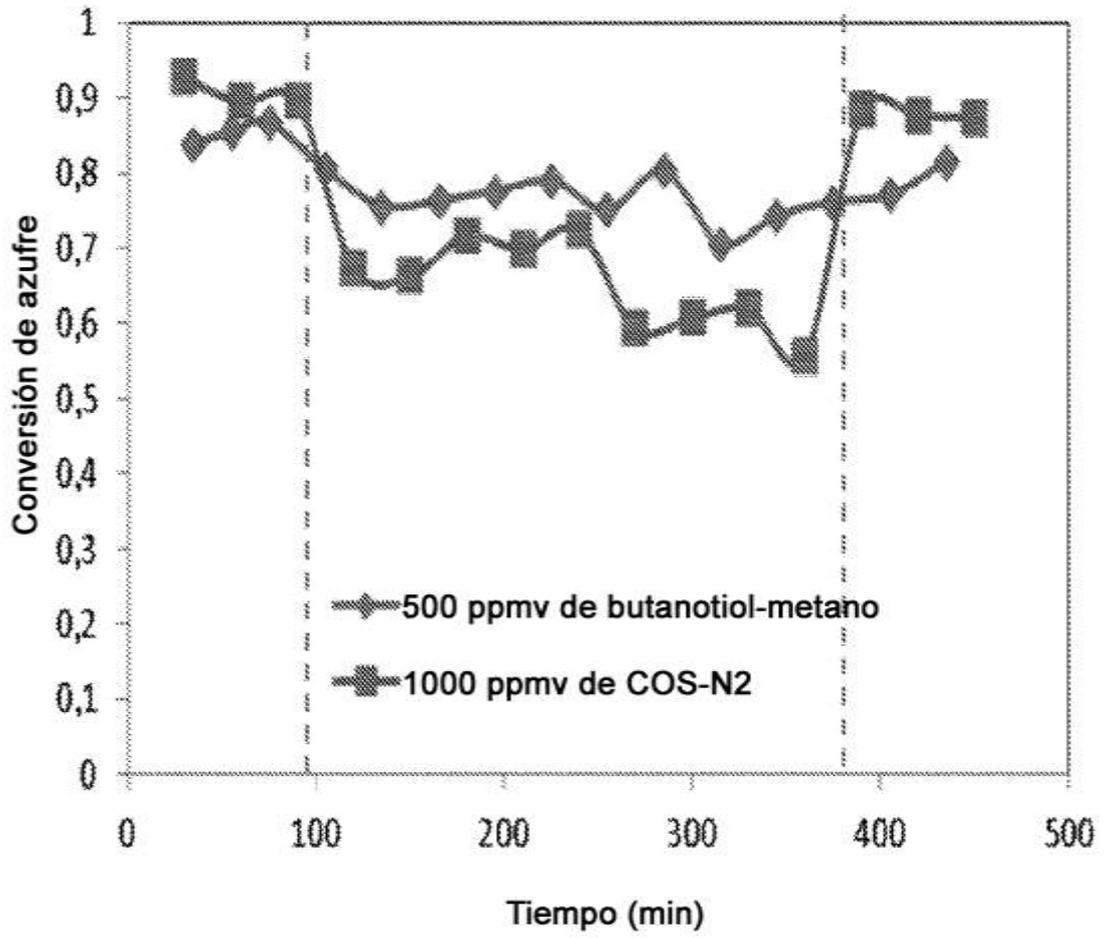


FIG. 3

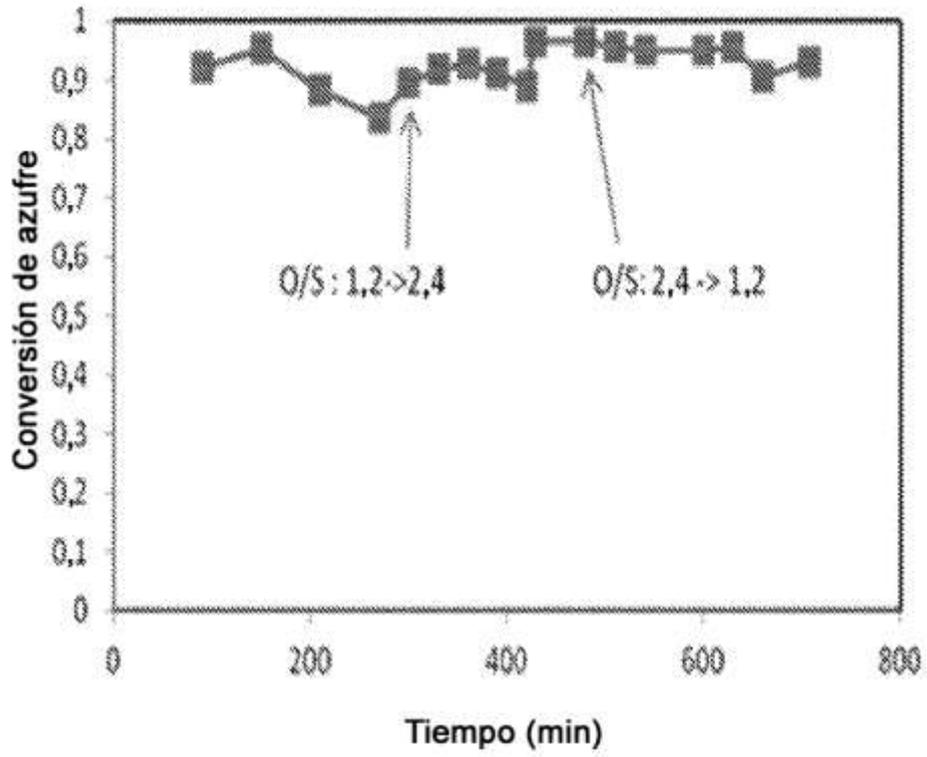


FIG. 4

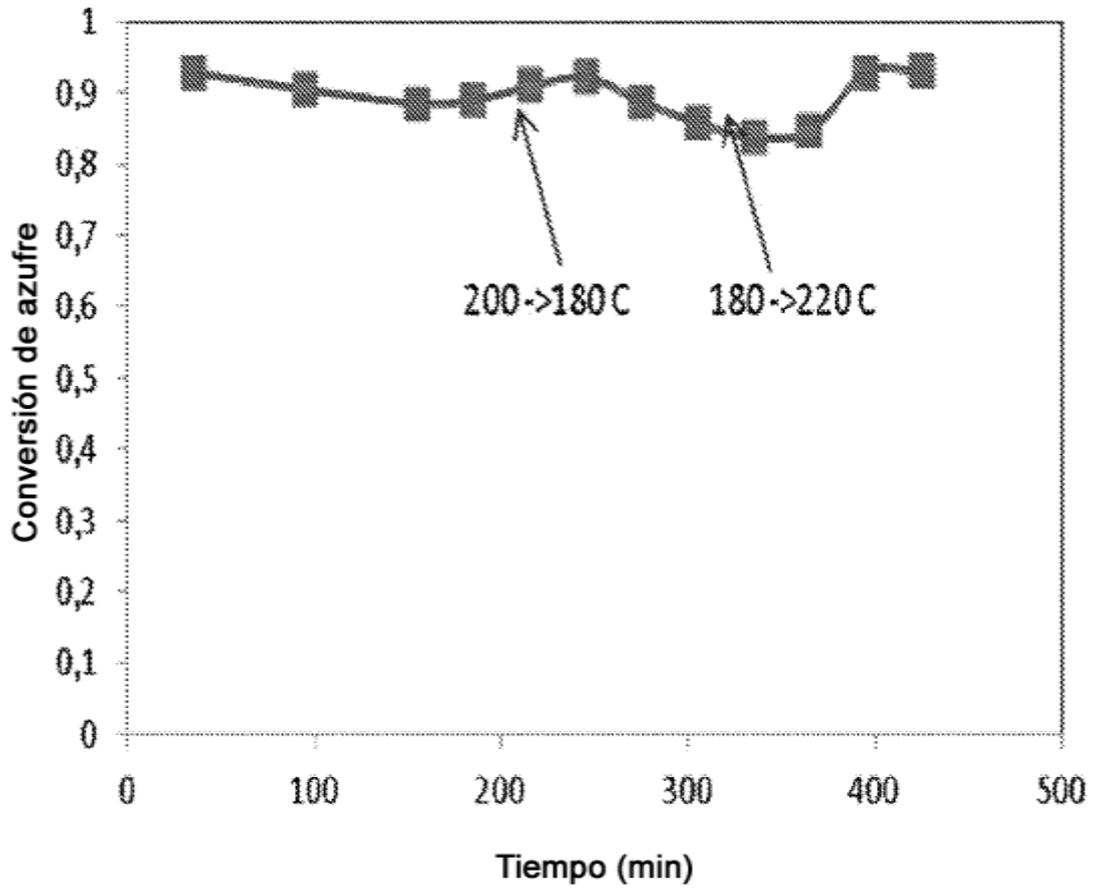


FIG. 5

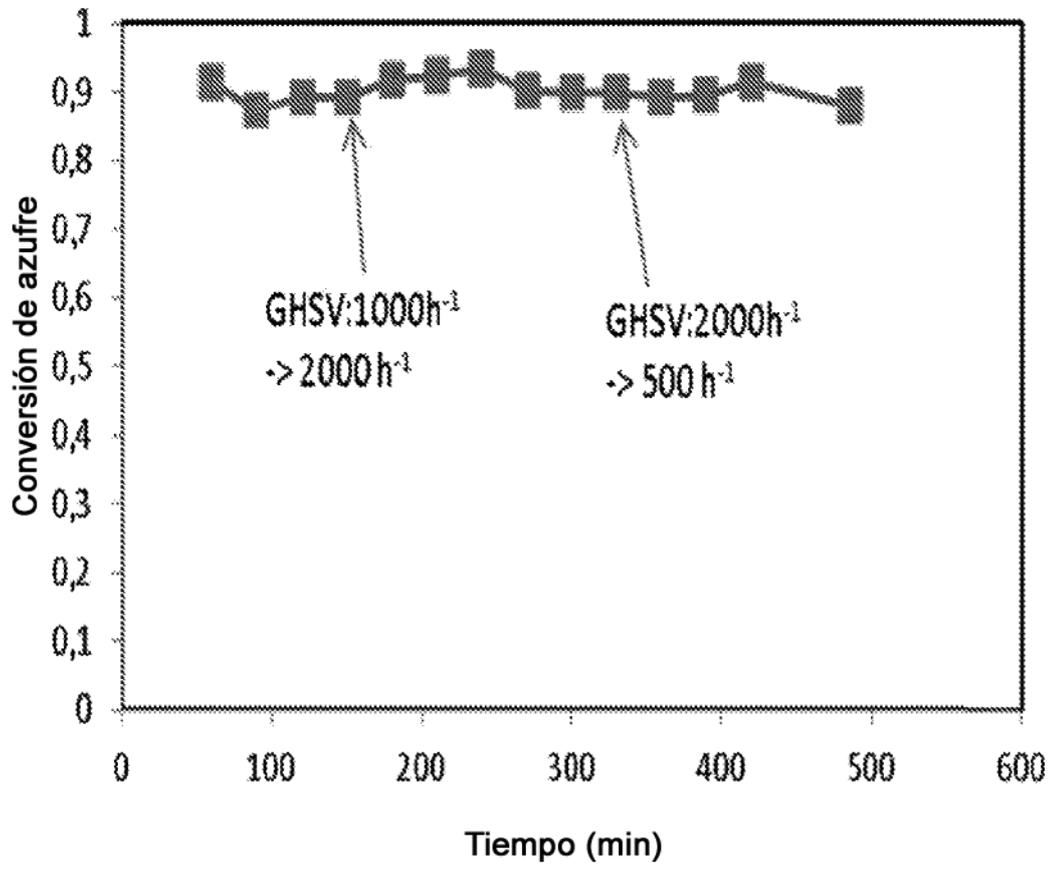


FIG. 6

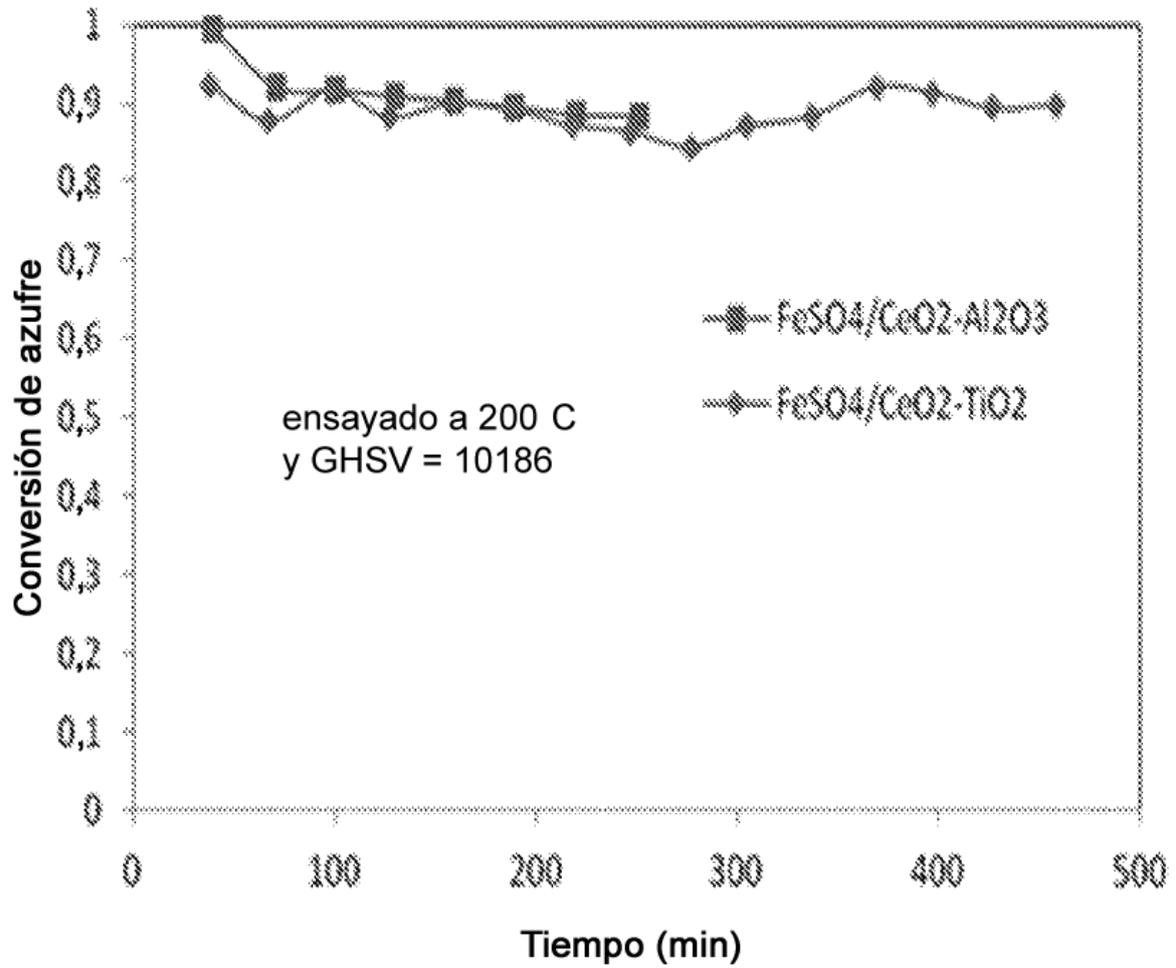


FIG. 7

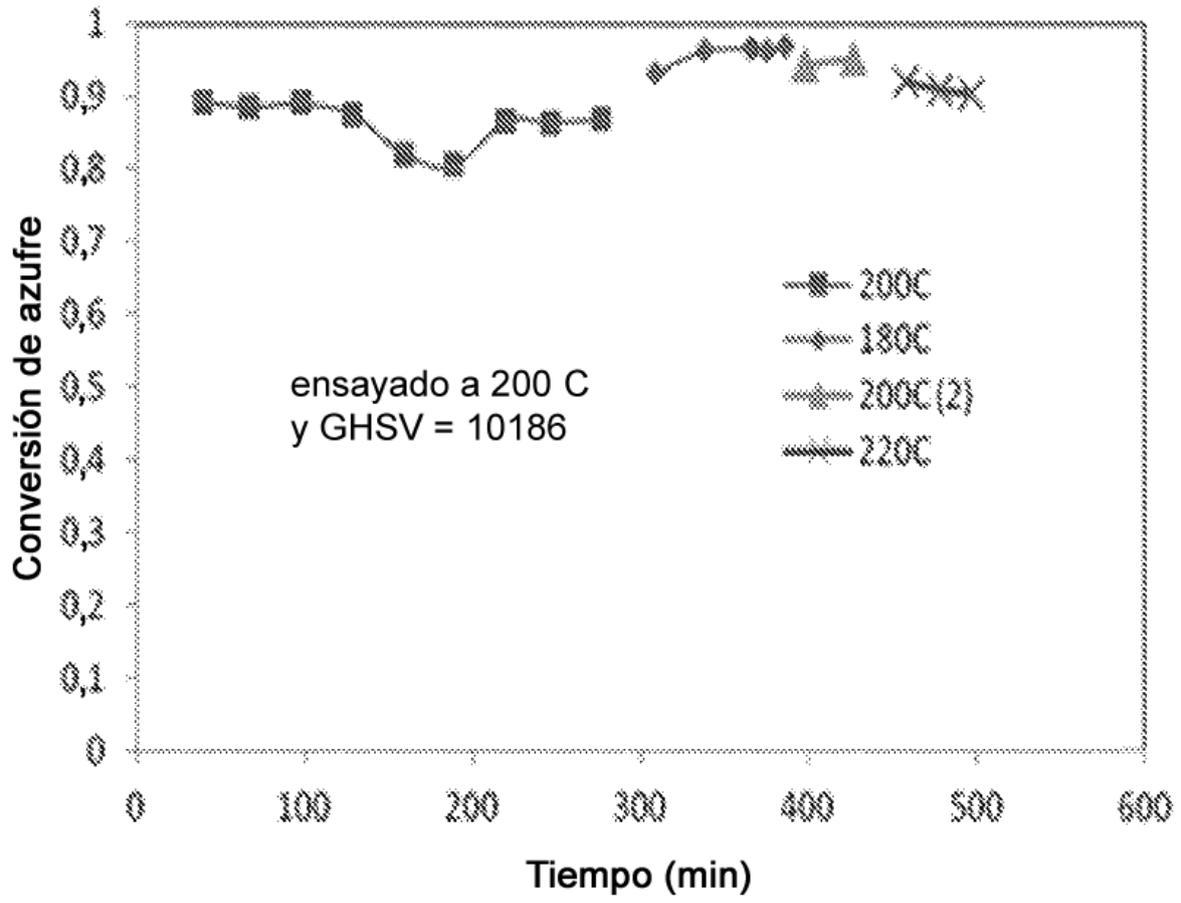


FIG. 8

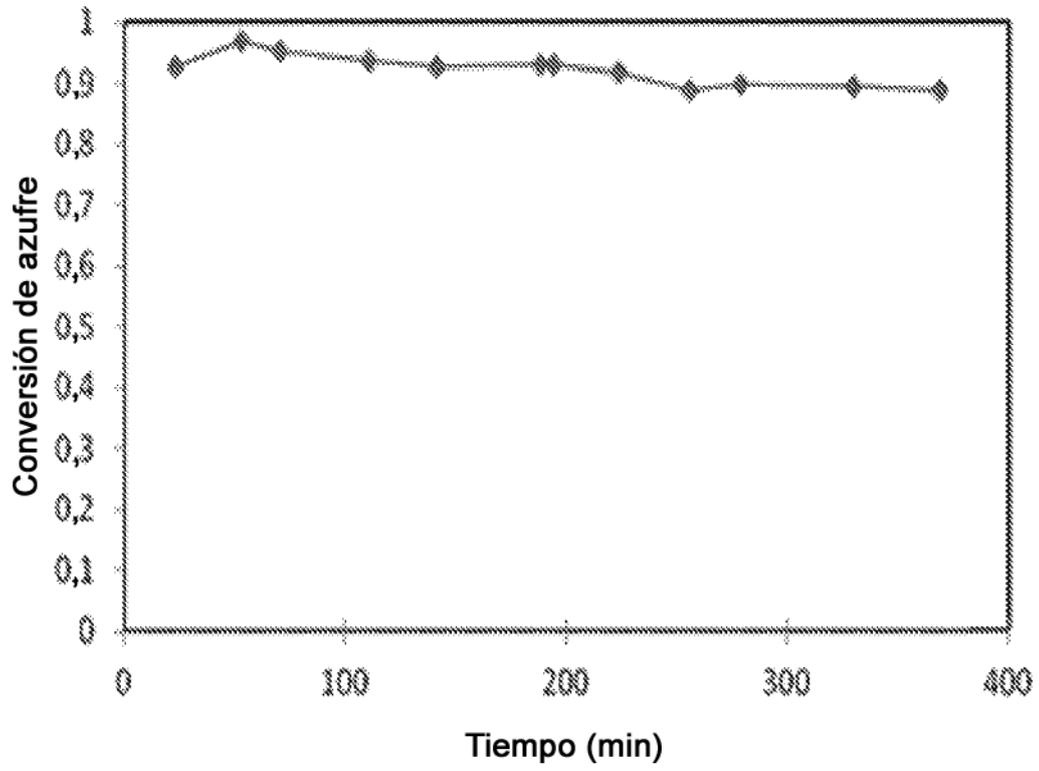


FIG. 9

