

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 588 904**

51 Int. Cl.:

C01B 3/08

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.08.2013 PCT/EP2013/067057**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.02.2014 WO14029680**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.08.2013 E 13748343 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.08.2016 EP 2888197**

54 Título: **Un método para recuperar hidrógeno a partir de sulfuro de hidrógeno**

30 Prioridad:

21.08.2012 WO PCT/EP2012/066277

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

07.11.2016

73 Titular/es:

**HALDOR TOPSO₂E A/S (100.0%)
Haldor Topso₂es Allé 1
2800 Kgs. Lyngby, DK**

72 Inventor/es:

HØJLUND NIELSEN, POUL ERIK

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 588 904 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

Un método para recuperar hidrógeno a partir de sulfuro de hidrógeno

5 Campo del invento

El presente invento proporciona un método para recuperar hidrógeno a partir de sulfuro de hidrógeno, y un método para purificar una corriente gaseosa que contiene sulfuro de hidrógeno.

10 Antecedentes del invento

Unas corrientes gaseosas que contienen ciertas especies químicas con azufre, en particular sulfuro de hidrógeno (H_2S), se originan de diversas fuentes. Las fuentes naturales de hidrocarburos pueden contener sulfuro de hidrógeno, y el sulfuro de hidrógeno es un aditivo corriente que proporciona olor a los suministros comerciales de hidrocarburos. Por añadidura, el sulfuro de hidrógeno está presente frecuentemente en las corrientes de gases residuales procedentes de procesos industriales.

Los compuestos de azufre, y en particular el sulfuro de hidrógeno, tienen efectos nocivos sobre muchos procesos químicos. Los catalizadores utilizados para hidrocrackear, tratar un gas de síntesis, metanizar, reformar, reformar con vapor de agua e hidrogenar, son envenenados frecuentemente por la presencia de H_2S . Para evitar estos efectos nocivos, se requieren unos métodos que puedan eliminar eficientemente los compuestos de azufre, en particular el H_2S , sin tener efectos significativos sobre otros procesos químicos. Los más apropiados son unos métodos catalíticos para la eliminación de azufre.

Por añadidura, durante la gasificación de combustibles de hidrocarburos para dar un gas de síntesis, la separación de CO_2 y H_2S se lleva a cabo en una unidad de eliminación de gases ácidos. Esto debería tener lugar de tal manera que la corriente de CO_2 resultante sea pura, y de tal manera que la corriente de H_2S no contenga demasiada cantidad de CO_2 .

30 El documento de solicitud de patente internacional WO 2010/048201 divulga un procedimiento para la eliminación/recuperación de azufre a partir de una corriente gaseosa.

El documento de patente de los EE.UU. US 4.582.819 divulga una nueva composición absorbente catalítica que es útil para eliminar sulfuro de hidrógeno.

35 Kiuchi H. y colaboradores, Int. J. Hydrogen Energy, tomo 7, n° 6, páginas 477-482, 1982, divulgan un método en el que el H_2S reacciona con un metal o un sulfuro metálico. El sulfuro resultante pasa entonces por una descomposición térmica o una oxidación a alta temperatura, por ejemplo a $600^\circ C$, y mediando producción significativa de Ag_2SO_4 . Schultz y colaboradores, Int. J. Hydrogen Energy, tomo 10, n° 7/8, páginas 439-446, 1985, divulgan también, de un modo más genérico y haciendo referencia a Kiuchi H. y colaboradores, un método en el que el H_2S reacciona con un metal o un sulfuro metálico, y el sulfuro resultante pasa entonces por una descomposición térmica o una oxidación.

Unas publicaciones adicionales en este campo incluyen:

45 los documentos US2010/0233054, WO 00/02645 así como los documentos de solicitudes de patentes japonesas JP2010051858A, JP2009185792A, el documento US 5.451.268 y la cita de S. Lilienfeld y colaboradores, Journal of the American Chemical Society, tomo 52, n° 3, 1 de marzo de 1930, páginas 885-892.

50 A pesar de los recientes progresos en este campo, sigue subsistiendo la necesidad de un método simple y eficaz para eliminar sulfuro de hidrógeno a partir de una corriente gaseosa, de manera preferida en un proceso catalítico, y de manera preferida con la producción de unos subproductos industrialmente útiles.

Sumario del invento

55 El invento proporciona, por lo tanto, dos métodos. El primer método del invento es un método para recuperar hidrógeno a partir de sulfuro de hidrógeno, y comprende las etapas de:

a. hacer reaccionar sulfuro de hidrógeno con plata soportada a una temperatura de por lo menos $200^\circ C$, con lo que la plata se convierte en sulfuro de plata y se libera hidrógeno; y

60 b. someter el sulfuro de plata a una oxidación suave, a una temperatura situada por debajo de $450^\circ C$, con lo que el sulfuro de plata se convierte en plata y dióxido de azufre.

El segundo método del invento es un método para purificar una corriente gaseosa que contiene sulfuro de hidrógeno. Este método comprende las etapas de:

65

a. hacer pasar dicha corriente gaseosa por encima de un lecho de plata soportada a una temperatura de por lo menos 200°C, de tal manera que el sulfuro de hidrógeno en la corriente gaseosa reaccione con dicha plata, con lo que la plata se convierte en sulfuro de plata y se libera hidrógeno; y

5 b. someter el sulfuro de plata a una oxidación suave, a una temperatura situada por debajo de 450°C, con lo que el sulfuro de plata se convierte en plata y dióxido de azufre.

10 La plata está soportada sobre un material de soporte. El contenido de plata de la plata soportada es convenientemente de 5-10 % en peso. El material de soporte tiene de manera adecuada un área de superficie situada entre 1 y 200 m²/g y/o una porosidad de 0,2-0,5 cm³/g. El material de soporte tiene un tamaño de partículas con un diámetro situado entre 1-10 mm. Unos detalles adicionales del material de soporte se describen más abajo.

15 Tal como se utiliza en el presente contexto, el concepto de "oxidación suave" significa una reacción de sulfuro de plata con un agente oxidante a bajas temperaturas, por ejemplo por debajo de 450°C.

Una oxidación suave se lleva a cabo convenientemente utilizando oxígeno gaseoso, de manera preferida aire atmosférico diluido en oxígeno (1-5 %). La etapa de oxidación, la etapa b., tiene lugar de manera preferida a una temperatura situada entre 200 y 400°C.

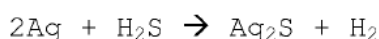
20 El método puede tener lugar durante una gasificación de combustibles de hidrocarburos para dar un gas de síntesis. Convenientemente, las etapas a. y b. pueden tener lugar inmediatamente una después de otra en un proceso continuo.

25 De manera preferida, la etapa a. tiene lugar a una temperatura situada entre 250 y 500°C, de manera más preferida entre 300 y 450°C.

Descripción detallada del invento

30 El presente invento proporciona dos métodos. El primer método es un método para recuperar hidrógeno a partir de sulfuro de hidrógeno.

35 La primera etapa en el primer método consiste en hacer reaccionar sulfuro de hidrógeno con plata soportada a una temperatura de por lo menos 200°C, convenientemente de 200°C hasta 600°C. De manera preferida, esta etapa tiene lugar a una temperatura de 250-500°C, de manera más preferida de 300-450°C. En esta etapa, la plata (en el estado de oxidación 0) es convertida en sulfuro de plata y se libera hidrógeno:

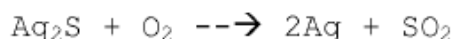


40 La constante de equilibrio para este proceso a aproximadamente 400°C, se sitúa en torno a 30, y la entalpía es de 0,079 kcal/mol; es decir es esencialmente neutra térmicamente.

45 La plata utilizada en la primera etapa está soportada sobre un material de soporte. La plata soportada se compone de partículas de plata metálica sobre un material de soporte. Unos apropiados materiales de soporte incluyen unos óxidos tales como alúmina, unas espinelas tales como MgAl₂O₄, ZnO y TiO₂.

El contenido de plata de la plata soportada es idóneamente de 5-10 % en peso, de 5-15 % en peso o de 5-20 % en peso. Este material debería ser capaz de absorber de 0,5-2 % en peso de azufre, de tal manera que los aumentos de la temperatura se pueden mantener bajo control.

50 La segunda etapa en el método regenera la plata en su estado de oxidación cero. En esta segunda etapa, el sulfuro de plata es sometido a una oxidación suave a por debajo de 450°C, con lo que el sulfuro de plata es convertido en plata y dióxido de azufre



55 Tal como se ha descrito más arriba, el concepto de "oxidación suave" implica la reacción de sulfuro de plata con un agente oxidante a unas temperaturas situadas por debajo de 450°C. Para evitar una producción excesiva de Ag₂SO₄, la oxidación suave se lleva a cabo convenientemente a tales temperaturas, de manera preferida entre 200 y 400°C.

60 El agente oxidante para la segunda etapa es en la mayoría de los casos oxígeno gaseoso, tal como aire atmosférico diluido en oxígeno, por ejemplo al 0,5-5 % en volumen.

El invento proporciona además un método para purificar una corriente gaseosa que contiene sulfuro de hidrógeno. Este método comprende las etapas de:

- 5 a. hacer pasar dicha corriente gaseosa sobre un lecho de plata a una temperatura de por lo menos 200°C, de tal manera que el sulfuro de hidrógeno en la corriente gaseosa reaccione con dicha plata, con lo que la plata se convierte en sulfuro de plata y se libera hidrógeno;
- 10 y b. someter al sulfuro de plata a una oxidación suave a una temperatura situada por debajo de 450°C, con lo que el sulfuro de plata se convierte en plata y dióxido de azufre.

Este segundo método del invento es sumamente adecuado durante una gasificación de combustibles de hidrocarburos para dar un gas de síntesis, en el que la separación de CO₂ y de H₂S se lleva a cabo en una unidad para la eliminación de gases ácidos. Esto debería tener lugar de tal manera que la resultante corriente de CO₂ sea pura, y de tal manera que la corriente de H₂S no contenga demasiada cantidad de CO₂.

15 Todos los detalles acerca de la plata, del material de soporte, del agente oxidante y de las etapas de método asociadas, que se han descrito más arriba para el primer método, son igualmente aplicables al segundo método del invento.

Para ambos métodos del invento, las etapas a. y b. pueden tener lugar inmediatamente una después de otra en un proceso sustancialmente continuo (es decir, cuando se estime que la plata se haya convertido suficientemente en sulfuro de hidrógeno, entonces el sulfuro de hidrógeno o la corriente gaseosa se pueden retirar, y reemplazar por un flujo de un agente oxidante.

Ejemplo 1

25 Un sorbente apropiado se puede preparar de la siguiente manera. Un material de soporte apropiado, que se escoge preferiblemente entre el conjunto formado por unos óxidos tales como alúmina y espinelas (MgAl₂O₄) u óxido de titanio, de manera preferida con una área de superficie situada entre 1 y 200 m²/g y una porosidad de 0,2-0,5 cm³/g, se satura con una solución concentrada de nitrato de plata que contiene aproximadamente 2 g en 1 g de agua. El soporte saturado se seca y se calcina a una temperatura de 450°C, con lo que el nitrato de plata se descompone para dar plata, óxidos de nitrógeno y oxígeno. Con el fin de obtener un apropiado contenido de plata (típicamente de 5-20 % en peso), se puede repetir la impregnación. El tamaño de partículas del soporte puede variar para unos usos en lecho fijo entre unos diámetros de 1-10 mm.

Ejemplo 2

35 1 m³ del sorbente, que contiene 100 kg de plata, se somete a una corriente seca de CO₂, que contiene 0,1 % de H₂S, a 400°C. La concentración de sulfuro de hidrógeno se reduce a aproximadamente 40 ppm. Después de haber hecho pasar 1.000 Nm³/h de gas durante 6 horas, el sorbente se satura parcialmente y la concentración final de sulfuro de hidrógeno comienza a aumentar.

Ejemplo 3

40 100 m³ del sorbente se someten a una corriente seca de CO₂, que contiene 2,5 % de H₂S, a 400°C. La concentración de sulfuro de hidrógeno se reduce a aproximadamente 0,1 % y se produce aproximadamente 2,4 % de H₂. El gas efluyente se dirige hacia una unidad de eliminación de gases ácidos y se recupera el H₂. Después de pasar 1.000 Nm³/h (m³ en condiciones normales) durante 24 horas, el sorbente está parcialmente saturado.

Ejemplo 4

50 El sorbente consumido se regenera utilizando aire con un bajo contenido de oxígeno a fin de mantener la temperatura por debajo de 450°C. La temperatura de entrada puede ser preferiblemente de 200°C o estar por encima de ésta, y la temperatura de salida puede situarse entre 375 y 425°C. El gas efluyente puede ser conducido a una unidad de WSA (acrónimo del inglés "Wet Sulfuric Acid", ácido sulfúrico húmedo) para la producción de ácido sulfúrico concentrado.

55

REIVINDICACIONES

1. Un método para recuperar hidrógeno a partir de sulfuro de hidrógeno, comprendiendo dicho método las etapas de:
- 5 a. hacer reaccionar sulfuro de hidrógeno con plata soportada a una temperatura de por lo menos 200°C, con lo que la plata se convierte en sulfuro de plata y se libera hidrógeno; y
- 10 b. someter el sulfuro de plata a una oxidación suave, a una temperatura situada por debajo de 450°C, con lo que el sulfuro de plata se convierte en plata y dióxido de azufre.
2. Un método para purificar una corriente gaseosa que contiene sulfuro de hidrógeno, comprendiendo dicho método las etapas de
- 15 a. hacer pasar dicha corriente gaseosa por encima de un lecho de plata soportada a una temperatura de por lo menos 200°C, de tal manera que el sulfuro de hidrógeno en la corriente gaseosa reaccione con dicha plata, con lo que la plata se convierte en sulfuro de plata y se libera hidrógeno; y
- 20 b. someter el sulfuro de plata a una oxidación suave, a una temperatura situada por debajo de 450°C, con lo que el sulfuro de plata se convierte en plata y dióxido de azufre.
3. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que el contenido de plata de la plata soportada es de 5-10 % en peso.
- 25 4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material de soporte tiene un área de superficie situada entre 1 y 200 m²/g y/o una porosidad de 0,2-0,5 cm³/g.
5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material de soporte tiene un tamaño de partículas con unos diámetros de 1-10 mm.
- 30 6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la oxidación suave se lleva a cabo utilizando oxígeno gaseoso, de manera preferida aire atmosférico diluido en oxígeno.
- 35 7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa b. tiene lugar a una temperatura situada entre 200 y 400°C.
8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho método tiene lugar durante la gasificación de combustibles de hidrocarburos para dar un gas de síntesis.
- 40 9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las etapas a. y b. tienen lugar inmediatamente una después de otra en un proceso continuo.
10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa a. tiene lugar a una temperatura situada entre 250 y 500°C, de manera más preferida entre 300 y 450°C.