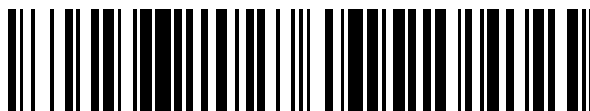


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 640**

51 Int. Cl.:

B01D 53/14 (2006.01)
B01D 53/52 (2006.01)
C10G 2/00 (2006.01)
C01G 3/06 (2006.01)
C01B 17/20 (2006.01)
C10J 3/00 (2006.01)
C10K 1/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2011** **E 11179451 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2017** **EP 2484427**

54 Título: **Método de lavado de gas en dos etapas**

30 Prioridad:

08.02.2011 EP 11153704

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
10.11.2017

73 Titular/es:

NESTE OYJ (100.0%)
Keilaranta 21
02150 Espoo, FI

72 Inventor/es:

WAHLSTRÖM, JAN;
AITTAMAA, JUHANI y
EILOS, ISTO

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 641 640 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 de lavado de gas en dos etapas

5 Campo técnico

La presente descripción se refiere al campo de la producción de hidrocarburo mediante la gasificación de material carbonoso. Esta proporciona un método de lavado en dos etapas como parte del proceso de refinado de gas de síntesis. Más específicamente, esta divulga un método para la retirada de sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono del gas de síntesis producido mediante gasificación. Esta presenta un uso de una combinación novedosa de métodos de lavado para esta aplicación, una que implica una reacción química y la otra se basa en la absorción física. Como aplicación específica, este proceso se utiliza como parte del proceso biomasa a líquido (BTL).

Antecedentes

La gasificación de material carbonoso produce principalmente monóxido de carbono e hidrógeno, mezcla conocida como gas de síntesis. El dióxido de carbono, el agua y diversos hidrocarburos también son productos secundarios abundantes en el producto de gasificación. Dependiendo de la fuente y composición de la materia prima carbonosa y las condiciones de gasificación, los niveles de productos secundarios y derivados normalmente presentes como impurezas varían influyendo en las estrategias de refinación.

Durante la gasificación, el azufre o sus derivados originados a partir de biomasa se convierten principalmente en sulfuro de hidrógeno (H_2S) y sulfuro de carbonilo (COS). En comparación con la gasificación de carbón, la gasificación de la materia prima de biomasa produce niveles muy bajos de ácido sulfúrico, niveles relativamente bajos de ácido nítrico y niveles bajos de impurezas de cenizas. El nivel de dióxido de carbono es normalmente más alto que en la gasificación de carbón. Estos niveles de impurezas siguen siendo perjudiciales para el procesamiento químico adicional y el gas debe purificarse. La disminución de la concentración de sulfuro de hidrógeno es obligatoria para el funcionamiento de los catalizadores más tarde en el refinado del gas de síntesis. Por otra parte, el papel del dióxido de carbono en las reacciones adicionales es básicamente como un inerte. El motivo de la retirada de CO_2 se refiere a la optimización de las corrientes y la disminución de los volúmenes de los flujos y equipos de reciclado. Las estrategias conocidas de la gasificación de carbón no son aplicables de manera fácil.

En conjunto, el dióxido de carbono, el sulfuro de hidrógeno y el sulfuro de carbonilo se denominan gases ácidos ya que estos se disuelven en ácidos formadores de agua. Uno de los medios más comunes para la purificación de gas es la absorción, que se ha usado para la retirada de gas ácido de gases naturales y de síntesis. Cuando se purifica el gas de síntesis procedente de biomasa, se ha demostrado que la absorción con un disolvente líquido es más eficaz que la absorción sólida. Los disolventes orgánicos a temperaturas frías y baja presión son comunes para la absorción física. Aproximadamente, cuanto más alta es la presión, más fría es la temperatura y más alta es la pureza del absorbente, mejor es el efecto de lavado. Se conocen soluciones de sales arsénicas, diversas aminas y carbonatos para la absorción química. Generalmente, el absorbente se regenera elevando la temperatura y/o liberando la presión.

La técnica anterior divulga los absorbentes eficaces para la retirada de gas ácido usando, por ejemplo, metanol. El metanol requiere bajas temperaturas para que sea eficaz y para evitar pérdida de absorbente. Un proceso comercial muy bien conocido que usa metanol es el proceso de desulfuración comercializado con el nombre comercial Rectisol®. El proceso de desulfuración Rectisol no requiere hidrólisis de COS a H_2S y puede reducir las concentraciones de azufre a niveles relativamente bajos en el gas de síntesis. El metanol tiene una alta afinidad por los hidrocarburos, así como por el gas ácido. Este también presenta capacidades para retirar no solo azufre y CO_2 sino también muchos componentes traza relevantes (carbonilos, HCN), que hace que el lavado de Rectisol sea un proceso útil. El gas de síntesis se recalienta después a aproximadamente $350\text{ }^{\circ}C$ y se hace pasar a través de un lecho fijo de absorbente de azufre, tal como un lecho de protección de ZnO , para reducir adicionalmente la concentración de azufre en el gas de síntesis. Las grandes diferencias de temperatura entre las fases del proceso consumen mucha energía y hacen que el procesamiento sea costoso.

En la técnica anterior, el documento EP 2223889 divulga un dispositivo que proporciona un desarrollo adicional del lavado de metanol multietapa como parte de la gasificación integrada en ciclo combinado, IGCC. Disponiendo del dispositivo divulgado, como un proceso multietapa, esta versión del proceso Rectisol retira también el CO_2 del gas. Sin embargo, como proceso relacionado con la producción de energía, los requisitos de pureza son diferentes de aquellos aplicados en la producción química o de combustible, en la que se demanda mayor pureza.

Otro documento de la técnica anterior, US 2010163803, divulga un proceso para la producción de productos de gas a partir de un gas de síntesis en bruto que se obtiene mediante la gasificación de carbono y/o aceite pesado. El origen del gas le da un perfil de componente característico. La descripción del proceso divulga cómo se purifican tanto las corrientes de gas desplazadas y no desplazadas de componentes de azufre y CO_2 en el lavado de gas ácido, más específicamente un lavado de metanol criogénico. También se divulga un aparato adecuado para el proceso. Tanto los componentes de azufre como el CO_2 se retiran en conjunto, no proporcionando los lavados

ninguna separación de estos componentes.

Además de la absorción física descrita anteriormente, en la técnica se conoce la absorción química. El gas que contiene grandes volúmenes de sulfuro de hidrógeno se puede liberar de dicho sulfuro de hidrógeno mediante la conducción en primer lugar de la corriente de gas a soluciones acuosas que contienen iones de cobre en agua para la absorción del sulfuro de hidrógeno y después la oxidación del sulfuro de cobre formado de este modo con aire o gas oxígeno para producir azufre elemental. El documento de la técnica anterior DE 2304497 divulga un medio de absorción acuoso que contiene concentraciones bastante altas de iones de cobre (28,9 g de Cu en 1.400 ml de agua), y la absorción del sulfuro de hidrógeno llevada a cabo mediante el burbujeo del gas en el medio acuoso.

Otro documento que representa la técnica anterior, EP0986432 B1, divulga un método para la retirada selectiva de sulfuro de hidrógeno de gases que comprenden tanto H_2S como CO_2 . Cuando estos componentes estaban presentes en el gas en una relación de CO_2 respecto a H_2S de 2:1, el método retiraba el 99 % del H_2S selectivamente. Sin embargo, cuando dicha relación era 200:1, la retirada de H_2S era del 95 %. El documento US2889197 divulga un proceso en dos etapas para la retirada tanto de H_2S como de CO_2 del gas sintético. La primera etapa para unir el H_2S usa una solución acuosa de amoníaco que contiene una sal, tal como sulfuro de hierro, que reacciona conduciendo a la precipitación del sulfato de amonio. El amoníaco se usa como aglutinante de H_2S y las condiciones se dan expresamente como alcalinas. Una fuerte motivación para este proceso es la producción de productos secundarios valiosos, es decir, nitrato de amonio. Como segunda etapa, la retirada de dióxido de carbono del gas sintético en D1 se basa en un lavado con un carbonato formador de sal, por ejemplo, carbonato de sodio, en presencia de amoníaco nuevamente. Dicho segundo lavado se basa en la absorción química. El documento US20100305220 divulga un concepto similar al del proceso de la presente solicitud en el que se emplea una biomasa para la gasificación con el fin de producir gas de síntesis. Después de una etapa inicial de depuración, el gas de síntesis se expone a una etapa de lavado con, por ejemplo, metanol, SelexolTM o aminas como agente de lavado. Antes de alimentarlo a un reactor Fischer/Tropsch, el gas puede conducirse sobre un lecho de protección que comprende óxido de zinc para la retirada de especies de azufre. Todavía existe la necesidad de un método alternativo para la retirada de componentes de azufre y dióxido de carbono del gas de síntesis obtenible mediante gasificación de material carbonoso, especialmente cuando se gasifica la biomasa. Además, existe la necesidad de retirar los componentes de azufre y el dióxido de carbono del gas de síntesis de una manera eficaz energéticamente. También existe la necesidad de una retirada de dióxido de carbono y de componente de azufre combinada eficaz. Sin embargo, existe la necesidad constante de simplificación, aumento de la eficacia e identificación de posibilidades de sinergia del proceso BTL global.

Sumario de la invención

Los presentes inventores han hallado de manera sorprendente que un método de lavado que comprende dos etapas de absorción diferentes, una que implica la absorción química y la otra una física, proporciona un producto de alta pureza con un consumo de energía más bajo que los métodos de la técnica anterior. Como primer aspecto, se proporciona en el presente documento un método para el lavado de sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono de un gas obtenible mediante gasificación de biomasa carbonosa que comprende

- a. poner en contacto dicho gas con una primera solución de absorbente que comprende iones de metales de transición, dichos metales de transición seleccionados entre cobre, zinc, hierro y cobalto y mezclas de los mismos, en una solución acuosa ácida;
- b. unir los iones de sulfuro a dicha primera solución de absorbente;
- c. recuperar el gas de la Etapa b;
- d. poner en contacto el gas recuperado de la Etapa c con una segunda solución de absorbente que comprende un disolvente orgánico;
- e. unir el dióxido de carbono a dicha segunda solución de absorbente;
- f. recuperar el gas lavado de la Etapa e.

Este método y las realizaciones del mismo proporcionan ventajas. Una ventaja es un diseño de proceso, en el que la necesidad de acondicionamiento térmico y equipo de intercambiador de calor, especialmente para enfriamiento, se reduce significativamente, en comparación con los procesos que usan solo lavado de metanol. La disposición de lavado en dos etapas es necesaria debido a los altos niveles tanto de H_2S como de CO_2 , pero, sorprendentemente, la retirada de H_2S en la primera etapa de absorción efectúa la segunda absorción mediante la liberación de los requisitos para las condiciones de absorción, por ejemplo, permitiendo una temperatura más alta para el lavado de disolvente orgánico. Además, el consumo de energía es menor.

Como el presente método es especialmente adecuado para el lavado de biomasa derivada de gas de síntesis, la combinación de lavado, especialmente en una secuencia dada, proporciona un tratamiento eficaz para el gas que tiene altas concentraciones molares de CO_2 y H_2S . Este método ha demostrado producir un gas lavado que tiene un nivel de H_2S menor de 20 ppb, e incluso niveles inferiores, menor de 1 ppb.

Como segundo aspecto, cuando se usa como parte de un proceso de biomasa a líquido, el método de lavado se aplica entre las otras etapas del proceso proporcionando un método mejorado para la producción de hidrocarburos o

derivados de los mismos. El método comprende entonces las etapas de:

- i. gasificar la materia prima de biomasa en presencia de oxígeno para producir un gas que comprende monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno e hidrocarburos;
- ii. opcionalmente, una etapa de reformado de alquitrán;
- iii. opcionalmente, retirar los componentes de alquitrán, por ejemplo, naftaleno;
- iv. opcionalmente, ajustar la relación de hidrógeno respecto a monóxido de carbono;
- v. lavar según la reivindicación 1;
- vi. convertir en un reactor de síntesis al menos una parte significativa del monóxido de carbono y el hidrógeno contenidos en el gas en un producto seleccionado entre composición de hidrocarburo y derivados del mismo; y
- vii. recuperar el producto.

Cuando la síntesis de la Etapa vi es síntesis de Fischer-Tropsch (FT), el protocolo de lavado de la Etapa v reduce los niveles de gases ácidos en la alimentación del proceso de síntesis de FT a niveles tan bajos como 20 ppm, cumpliendo con los requisitos de los catalizadores de FT, y el nivel de CO₂ es lo suficientemente bajo como para evitar la acumulación del mismo en el proceso.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 divulga un diagrama de flujo sencillo de una realización del método de la presente invención para la retirada de H₂S y CO₂ mediante un proceso en dos etapas.

Descripción detallada de la invención

En el presente documento se proporciona un método novedoso para el lavado de sulfuro de hidrógeno (H₂S) y dióxido de carbono (CO₂) de un gas obtenible mediante gasificación de biomasa carbonosa. Una característica de este método es que implica dos lavados posteriores, uno que implica una reacción química y el otro se basa en absorción física. El primer lavado comprende

- a. poner en contacto dicho gas con una primera solución de absorbente que comprende iones de metales de transición, dichos metales de transición seleccionados entre cobre, zinc, hierro y cobalto y mezclas de los mismos, en una solución acuosa ácida;
- b. unir los iones de sulfuro a dicha primera solución de absorbente;
- c. recuperar el gas de la Etapa b;

El primer lavado retira selectivamente el sulfuro de hidrógeno del gas. La eficacia de retirada es alta. Al menos el 90 %, preferentemente al menos el 95 % del sulfuro de hidrógeno presente en la alimentación puede retirarse en esta etapa.

El segundo lavado comprende

- d. poner en contacto el gas recuperado de la Etapa c con una segunda solución de absorbente que comprende un disolvente orgánico;
- e. unir el dióxido de carbono a dicha segunda solución de absorbente;
- f. recuperar el gas lavado de la Etapa e.

El segundo lavado retira principalmente dióxido de carbono. Como la concentración de sulfuro de hidrógeno ya se ha reducido considerablemente en la primera etapa de lavado, la capacidad de absorción del absorbente alcalino se puede usar principalmente para la retirada de dióxido de carbono. Los inventores han hallado que la concentración de sulfuro de hidrógeno se reduce adicionalmente en el segundo lavado proporcionando gas recuperado de alta pureza tal que en algunos casos se pueden omitir los lechos de protección que retiran H₂S antes de las reacciones de síntesis.

Cuando se aplica el método de la presente invención, la selección de las condiciones para el segundo lavado puede ser menos rigurosa que cuando se aplica el correspondiente lavado alcalino separado. La temperatura, la presión, el reciclaje, etc. no necesitan presionarse hasta los extremos para obtener los niveles de pureza deseados.

Especialmente notable es la temperatura con la que también se adquirió experimentalmente una alta pureza.

Otro beneficio más de la presente invención es que cuando se aplica la retirada secuencial de H_2S primero y CO_2 después de este, estos procesos unitarios son esencialmente independientes entre sí. Especialmente, la segunda etapa de lavado puede dirigirse hasta el nivel de pureza requerido mediante el siguiente procesamiento sin comprometer el carácter ultralimpio de la primera etapa de absorción. Por lo tanto, el control independiente de la retirada de gases ácidos es posible a través del presente método.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión «solución de absorbente» se refiere a un líquido de lavado usado para el lavado del gas. Para los fines de procesamiento, esta es una solución verdadera, como nueva, de este modo todos los componentes se solubilizan en el disolvente. Un experto en la materia entiende que cuando se usa, especialmente cuando está implicada una reacción química, dicha solución puede contener sólidos o precipitados.

Con la expresión «unir un gas a una solución de absorbente» se entiende básicamente la absorción de dicho gas a dicha solución. Esta incluye todas las fases de absorción, transferencia de material desde la interfaz de gas a gas-disolvente, cambio de fase gaseosa a líquida, y en un caso de absorbente químico, la reacción química en cuestión.

El método en dos etapas retira preferentemente al menos el 99 % en volumen, preferentemente al menos el 99,9 % en volumen del H_2S presente en el gas de alimentación. Del dióxido de carbono, la retirada es de al menos el 90 % en volumen, preferentemente al menos el 95 % en volumen del CO_2 presentes en el gas de alimentación.

Cuando se describe el proceso, las mediciones y los resultados, las proporciones dadas son porcentajes del volumen de gas total del gas seco, a menos que se indique lo contrario.

Una ilustración del método se da en la Figura 1, que divulga un diagrama de flujo sencillo de una realización del método de la presente invención para la retirada de H_2S y CO_2 mediante un proceso en dos etapas. En la figura, el gas de síntesis en bruto se alimenta a un reactor de hidrólisis opcional, que retira HCN y COS , seguido de un reactor de lavado de agua opcional, desde la salida del cual se retiran el NH_3 y el HCl acuoso. La esencia de la invención se encuentra dentro de los siguientes dos reactores. El primero de estos es un reactor denominado en la figura unidad de precipitación de CuS . En dicho reactor, el gas se pone en contacto con un diluido acuoso como una solución de CuSO_4 . Disponiendo de sulfuros procedentes de sulfuro de hidrógeno gaseoso, el cobre forma CuS , que es muy poco soluble en agua y precipita fuera de la solución.

Por lo tanto, el gas recuperado se conduce a continuación a una unidad de lavado de metanol para retirar el CO_2 . El metanol tiene buena capacidad para retirar gases ácidos, pero como la mayor parte del sulfuro de hidrógeno gaseoso ya se ha retirado en la etapa anterior, la unidad está diseñada solamente para la retirada de CO_2 .

Opcionalmente, un lecho de protección (Figura 1) o múltiples lechos de protección pueden añadirse corriente abajo de las unidades, por seguridad y en caso de situaciones anormales.

Según la realización descrita en la Figura 1, el gas se alimenta al absorbente de un depurador de gas. Como la primera etapa de absorción en solución acuosa ácida puede realizarse preferentemente a la misma temperatura que dicha depuración, solo se requiere enfriamiento antes del segundo lavado con metanol.

La combinación del primer y segundo absorbentes según la reivindicación 1 ha demostrado, de manera sorprendente, que permite la pureza deseada y la recuperación separada de CO_2 y H_2S proporcionando ahorro en el consumo de energía, en comparación con el lavado de metanol en una etapa al retirar tanto H_2S como CO_2 .

Características de alimentación

Cuando se refina el gas de síntesis obtenible a partir de la gasificación de biomasa, los gases ácidos consisten principalmente en H_2S , CO_2 y COS . Como ejemplo de una composición típica, la composición de gas alimentada al lavado de gas ácido comprende como componentes principales (calculado del gas seco) del 20 al 40 % en volumen de H_2 , del 10 al 30 % en volumen de CO , y como impurezas del gas ácido de 50 a 400 ppm de H_2S , del 20 al 40 % en volumen de CO_2 y de 5 a 50 ppm de COS y otras trazas.

Las características especiales para el refinado de gas procedente de la biomasa son las altas concentraciones de CO_2 y H_2S . Si existe una necesidad de recuperar estos componentes por separado, las referencias de la técnica anterior sugieren usar la absorción física, ya que los absorbentes químicos tienden a retirar simultáneamente CO_2 y H_2S .

Iones de metales de transición

En el método para el lavado de sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono de un gas obtenible mediante gasificación de biomasa carbonosa, la primera etapa de este método comprende poner en contacto primero dicho gas con una primera solución de absorbente que comprende iones de metales de transición en una solución acuosa acídica.

Esta etapa es eficaz para la retirada de H_2S . Los presentes inventores hallaron que, en soluciones acuosas ácidas, los iones de metales de transición, por ejemplo, iones de Cu^{2+} , reaccionan rápido con H_2S en líquido a incluso concentraciones de iones de metales muy pequeñas. Los resultados se mostraron en la solicitud de patente EP111153704 (no publicada todavía) que divulga un método de purificación de gas de gasificación (gas de síntesis) mediante la absorción de las impurezas del gas de síntesis en un medio de absorción de líquido que contiene iones de metales capaces de unir iones de sulfuro en sulfuros sólidos que tienen baja solubilidad en agua y soluciones acuosas. Por lo tanto, dichos iones de metales, preferente y predominantemente iones de metales de transición bivalentes, tienen el efecto de unir sulfuros, presentes como H_2S en la fase de gas, a partir de gas a dicha primera solución de absorbente. Cuando se hace reaccionar con esta solución, se recupera el gas para un procesamiento adicional.

Otro documento de la técnica anterior, EP0986432 B1, discute la teoría, especialmente las características de precipitación de manera exhaustiva del párrafo 27 al párrafo 43.

Sin embargo, ahora los inventores han desarrollado adicionalmente la idea y han demostrado que cuando la absorción de iones de metales de transición para la retirada de H_2S , como primer lavado, se combina con un lavado de para la retirada de CO_2 , dichos lavados en conjunto proporcionan una sinergia inesperada.

Esta primera etapa se lleva a cabo poniendo en contacto el gas con la primera solución de absorbente, por lo tanto, una solución de lavado acuosa ácida contiene iones de metales de transición capaces de unir iones de sulfuro de los compuestos de sulfuro presentes en el gas. La concentración de los cationes de metales de transición es pequeña, por ejemplo, la solución acuosa tiene una resistencia molar con respecto a los iones de metales de transición de aproximadamente 0,00001 a 0,01 M. Una parte significativa de las impurezas de sulfuro presentes y contenidas en el gas puede convertirse en sulfuros de metales de transición. Por lo tanto, los sulfuros formados se precipitan preferentemente en la solución de lavado, por lo que las impurezas de sulfuro se retiran del gas. El gas purificado obtenido de este modo se recupera de la solución acuosa.

Los iones de metales, es decir, los cationes, de la solución de lavado provienen de metales de transición seleccionados entre cobre, zinc, hierro y cobalto y mezclas de los mismos. Preferentemente, la solución de lavado comprende cationes de metal bivalente (Me^{2+}) de cobre (Cu^{2+}), zinc (Zn^{2+}) o hierro (Fe^{2+}) o mezclas de los mismos, porque estos cationes se hacen reaccionar con sulfuros (S^{2-}) que forman sales con muy baja solubilidad en agua. En la práctica, las sales más adecuadas usadas como fuentes de cationes de metales comprenden también trazas de otros derivados de metales, por ejemplo, la sal de CuSO_4 comercial comprende también algo de cobre monovalente, como Cu_2SO_4 . El cobre ha demostrado ser rentable y exitoso en estudios experimentales, especialmente cuando se añade como CuSO_4 .

Los iones de metales de transición se obtienen a partir de sales de metales solubles en agua mediante la disolución de dichas sales en agua. En una realización, la solución acuosa se prepara mediante la disolución de aproximadamente 1 a 1.000 partes, preferentemente de aproximadamente 50 a 500 partes en peso de una sal de metal en 1.000.000 partes en peso de agua.

Cuando se aplica a la retirada de H_2S del gas de síntesis obtenible a partir de la gasificación de biomasa, normalmente la concentración del compuesto de iones de metal de la solución de lavado puede ser inferior a aproximadamente 1.000 ppm_p, preferentemente inferior a 100 ppm_p, calculada a partir del peso del líquido de absorción. Esto permite un concepto de proceso integrado muy eficaz y rentable para la retirada de H_2S y otras impurezas mencionadas anteriormente del gas de síntesis.

La resistencia molar de iones de Me^{2+} en la solución de lavado acuosa es normalmente de aproximadamente 0,05 mM a 5 mM por litro, preferentemente de aproximadamente 0,1 a 1 mM por litro.

La solución de lavado acuosa es ácida o débilmente ácida; preferentemente tiene un pH de aproximadamente 1 a 6,5, en particular, de aproximadamente 1 a 5. El pH variará dentro del intervalo indicado dependiendo de la selección de los cationes de metal. Por ejemplo, en la realización en la que la fuente de cationes de metal es CuSO_4 , la solución acuosa tiene un pH de al menos aproximadamente 3, preferentemente un pH de 4 a 5.

Generalmente, el gas se pone en contacto con la solución de lavado a una temperatura de 10 a 80 °C y a una presión de 0,1 MPa a 4 MPa (1 a 40 bar) (presión absoluta). Por lo tanto, el lavado puede llevarse a cabo a temperatura y presión ambiente (de 20 a 25 °C y 0,1 MPa (1 bar(a))), aunque es igualmente posible trabajar la presente tecnología a temperaturas inferiores (de 10 a <20 °C) y a temperaturas elevadas (de >25 a 80 °C). La presión puede ser superior a 0,1 MPa (1 bar(a)), por ejemplo, de aproximadamente 0,15 MPa a 4 MPa (1,5 a 40 bar(a)).

Normalmente, el gas de síntesis obtenido a partir de la gasificación se recupera a una temperatura superior a la indicada anteriormente. Por tanto, en una realización, el gas de gasificación se enfría hasta una temperatura en el intervalo indicado anteriormente (de 10 a 80 °C) antes de ponerse en contacto con el líquido de lavado. Cuando la temperatura es superior a 80 °C la reacción es rápida, pero el precipitado se forma como partículas muy finas que

son difíciles de recuperar del líquido de lavado. Si la temperatura está por debajo de 10 °C, la necesidad de enfriamiento incrementa los costes de operación. Es posible recuperar parte del calor contenido en el gas de gasificación poniéndolo en contacto con un medio de enfriamiento, por ejemplo, con agua de enfriamiento, en un intercambiador de calor.

5 Sin embargo, ya que el lavado acuoso es el primero, la necesidad de enfriamiento existe solo para el segundo lavado, proporcionando eficacia energética tanto para el método de lavado según la invención como para la producción de gas global y el refinado adicional del mismo.

10 En estas condiciones, también pueden absorberse los compuestos ácidos, tales como el cloruro de hidrógeno. Además, la solución que contiene iones de metal acuosos puede aplicarse en forma ácida. Por lo tanto, esta será capaz de absorber impurezas adicionales, tales como amoníaco (NH₃) y cloruro de hidrógeno (HCl), así como otras impurezas alcalinas y ácidas. Para el proceso global, esto es una ventaja adicional.

15 La relación de cationes de metal respecto a compuestos de sulfuro del gas que va a purificarse (es decir, la relación Me²⁺/S²⁻ de la alimentación) es normalmente superior a 1, preferentemente de aproximadamente 1,4 a aproximadamente 6. De manera sorprendente, el uso de iones de metal es eficaz y no se necesita gran exceso, porque la reacción avanza casi irreversiblemente a medida que el MeS precipitado sales de la solución.

20 **Equipo del proceso**

Técnicamente, dicho contacto de gas con una primera solución de absorbente que comprende iones de metales de transición en solución acuosa ácida puede implementarse en una bandeja o columna empaquetada y/o aplicarse mediante pulverización o atomización. En una primera realización preferida, el contacto del gas de síntesis con el medio de absorción se produce mediante pulverización o atomización del medio de absorción en el gas. Preferentemente, el contacto del gas de síntesis con el medio de absorción se produce en la interfaz entre el gas y las gotas del medio de absorción. En una segunda realización preferida, el gas que va a purificarse se burbuja en un tanque agitado que contiene la solución de absorción. En una tercera realización, se pueden usar torres de absorción con placas y/o empaquetaduras en una operación a contracorriente. El tipo de equipo detallado depende de la concentración de los iones de metal en la solución y la cantidad y contenido de impurezas del gas. Una manera de realizar el proceso de absorción química es usar el concepto de absorción por pulverización química combinado con una o más bandejas de tamiz por encima de la/s sección/secciones de la cámara de pulverización, tal como se describe y se muestra en la Figura 6 de la solicitud EP11153704.9.

35 Por lo tanto, en una realización particular basada en el tratamiento de cámara de pulverización, la solución de lavado se pone en contacto con el gas en una cámara de pulverización que tiene un eje central esencialmente vertical, alimentándose dicho gas en la cámara de pulverización desde la parte inferior o desde la parte superior y retirándose desde el extremo opuesto para avanzar a lo largo del eje central de la cámara de pulverización. La solución de lavado se alimenta a través de boquillas de pulverización dispuestas en al menos dos zonas de pulverización dispuestas en serie a lo largo del eje central a diferentes alturas en la cámara de pulverización. El gas se alimenta en la cámara de pulverización, por ejemplo, del tipo anterior, mediante distribuidores de gas dispuestos por debajo de la zona de pulverización más baja, y el sulfuro de metal se retira del reactor junto con el líquido de lavado usado mediante una salida dispuesta en la parte inferior de la cámara.

45 En una realización, en la que se aplica la regeneración, después de la absorción de los sulfuros, los cristales de MeS y otros sólidos se separan del líquido de lavado acuoso circulado.

Una unidad de lavado de iones de metales de transición también puede consistir en dos secciones de lavado de agua en Me²⁺, en la que la parte superior se opera con un lavado de líquido concentrado de iones de Me²⁺ bastante alto y la segunda parte con un lavado acuoso diluido de Me²⁺. La cantidad necesaria de iones de Me²⁺ se alimenta en la forma de una solución acuosa de Me²⁺ en la sección de lavado superior y se circula. El gas de síntesis de la sección de lavado inferior se alimentará en la sección de lavado superior en la que se recuperará casi todo el H₂S en el gas de síntesis mediante lavado a contracorriente.

55 Los resultados de purificación que usan iones de metales de transición en líquidos de lavado acuosos ácidos son muy buenos. El presente método es capaz de retirar una parte significativa del sulfuro de hidrógeno del gas. Al menos el 98 % en volumen, preferentemente al menos el 99,5 % en volumen, del sulfuro de hidrógeno se retira del gas. Como resultado, en una realización preferida, la concentración de sulfuro de hidrógeno del gas, después de la primera etapa de lavado, es de menos de aproximadamente 100 ppb en volumen, en particular, menos de aproximadamente 50 ppb en volumen. Esta se ve disminuida adicionalmente por la segunda etapa de lavado retirando principalmente dióxido de carbono, pero reduciendo el contenido de sulfuro de hidrógeno a menos de 20 ppb, preferentemente menos de 10 ppb o incluso menos de 1 ppb.

65 El gas purificado en la primera absorción proporciona el alimento para la segunda etapa de absorbente, en la que se usa una solución que comprende un absorbente orgánico.

Lavado con una segunda solución de absorbente que comprende un absorbente orgánico

Después de la etapa de poner en contacto el gas con la primera solución de absorbente, el gas recuperado a partir de la misma se pone en contacto después con una segunda solución de absorbente que comprende un absorbente orgánico.

Están disponibles diferentes absorbentes orgánicos para esta etapa de lavado. Los alcoholes son absorbentes orgánicos comunes, por ejemplo, el metanol y etanol. Otros reactivos disponibles en el mercado son sales de potasio de ácido dietilamino-acético y ácido dimetilamino-acético, ácido sodio-2-amino-propánico, sal de sodio de ácido amino-propiónico y fenolato de sodio. El fosfato de tributilo se ha considerado como disolvente insuficiente para el CO₂, pero, junto con la primera etapa de absorbente según la presente invención, se potencia el rendimiento. El disolvente orgánico igualmente aplicable es el carbonato de propileno, que se menciona que es específicamente adecuado para procesos, en los que la presión parcial para CO₂ es alta. Otro absorbente adecuado en esta categoría es N-metilpirrolidona, que es un disolvente estable, no corrosivo y fácilmente disponible. Para la retira de otras impurezas (por ejemplo, COS), puede diluirse N-metilpirrolidona con agua. En general, dichos disolventes comprenden normalmente algo de agua y, si se obtienen a partir de regeneración, también algunas impurezas.

Una segunda solución de absorbente típica comprende principalmente metanol. El lavado de metanol como tal es conocido en la técnica y un experto en la materia tiene un amplio suministro de literatura (por ejemplo, A., V. Hernandez, y K. Lunsford, «Exploit the Benefits of Methanol», Proceedings of the 79th Annual Convention, Gas Processors Association, Tulsa, Oklahoma, 2000.) para guiarse al seleccionar y optimizar las condiciones del proceso. En este caso, se usa junto con el lavado de metales de transición acuoso, combinación que proporciona buenos resultados para los gases que comprenden H₂S y CO₂ abundante como impurezas.

El fin del lavado de metanol es disminuir la concentración de CO₂ en el gas de síntesis con el fin de disminuir la cantidad total de inertes en la alimentación de Fischer-Tropsch. Después de la retirada de alquitrán, el gas de síntesis se enfría antes del lavado de MeOH, y se retira el agua condensada. A continuación, el gas de síntesis se enfría hasta la temperatura de absorción y se alimenta en la columna de lavado de metanol. El gas de síntesis de salida de la columna de lavado de metanol tiene una concentración de CO₂ de aproximadamente el 1-5 % molar, preferentemente menos de aproximadamente el 4 % molar y más preferentemente de aproximadamente el 2 % molar. Por lo tanto, el gas recuperado se conduce además mediante calentamiento a los lechos de protección.

Cuando se usa para gas obtenido a partir de gasificación de biomasa, el uso de un disolvente orgánico proporciona una ventaja adicional mediante la retirada de impurezas aromáticas seleccionadas entre benceno, tolueno y naftaleno. Si se obtiene un nivel suficientemente bajo mediante la etapa de absorción, no se necesita ninguna separación adicional o, de manera opcional, pueden incluirse solamente lechos de protección sencillos.

Dentro del contexto de la presente invención, la combinación de la primera etapa de absorción y la segunda etapa de absorción proporciona ventajas sobre las soluciones de la técnica anterior. Ya que la primera etapa de absorción retira eficazmente el H₂S, las condiciones para la segunda etapa de absorción necesitan ser tan estrictas como las de los procesos de la técnica anterior. Los presentes inventores han demostrado que, en lugar de las condiciones altamente refrigeradas (-40 °C, o incluso -70 °C) tradicionalmente aplicadas, por ejemplo, los lavados de metanol, la segunda absorción se realizó a temperaturas de entre -23 °C y -13 °C y se simuló a temperaturas de -10 °C con excelentes resultados. Tales resultados proporcionan beneficios considerables para el diseño del proceso y la selección de parámetros de operación.

Cuando se aplican la primera y segunda etapas de absorción según la presente invención, se moderan los requisitos para las condiciones de la segunda absorción. Generalmente en la absorción física, cuanto más alta sea la presión, más fría será la temperatura y más alta la pureza del absorbente, lo que conducirá a un mejor efecto de lavado. Sin embargo, los presentes inventores han concluido que a medida que se separa el H₂S del gas, se puede obtener una alta retirada de CO₂ mediante una regeneración de disolvente orgánico menos estricta y/o una temperatura de absorción más alta y/o una presión más baja.

Recuperación de CO₂

La corriente de CO₂ de la regeneración de metanol se enfría en dos etapas: los hidrocarburos se condensan a partir de gas de síntesis, y las emisiones de metanol del apilamiento de CO₂ se reducen mediante enfriamiento. La corriente de CO₂ enfriada se calienta para evitar la condensación de humedad de aire adicional no deseada cerca del apilamiento.

Consumo de energía

El método de la presente invención, tal como se define en la reivindicación 1, comprende dos etapas de absorción química. En los procesos de absorción, hay tres etapas que determinan el consumo de energía. Preferentemente, se seleccionan los parámetros que contribuyen al bajo consumo de energía.

El primero es el acondicionamiento del gas (precalentamiento o preenfriamiento del gas) que va a lavarse antes de alimentarlo a la etapa de absorción. Para la absorción química, el intervalo de temperatura aplicable es mucho más amplio y la necesidad de acondicionamiento térmico en esta etapa es normalmente menor que para la absorción física. En muchos casos, no se necesita ningún acondicionamiento, ya que el lavado químico puede realizarse a la temperatura de la etapa de proceso anterior.

La siguiente fase intensiva de energía consiste en las etapas de absorción. En el presente documento, dependiendo de los reactivos, las condiciones y el nivel de pureza seleccionados, la necesidad de enfriamiento o calentamiento del reactor y/o reactivos existe particularmente en la absorción física.

El tercer punto en el que debe considerarse el consumo de energía es la regeneración del absorbente.

Regeneración del absorbente

Tal como una realización de la invención, el método puede comprender adicionalmente la regeneración de la primera o segunda solución de absorbente o, de manera opcional, ambas.

Dependiendo del absorbente y del nivel de pureza requerido, un experto en la materia conoce tres procedimientos para la regeneración de las mismas. El método más sencillo y barato para la regeneración es la regeneración por vaporización instantánea, en la que la presión de absorbente disminuye, por ejemplo, gradualmente. La concentración de gas ácido está determinada por la última etapa, cuya presión normalmente es más alta que la presión ambiente. Mediante el empleo de vacío en la última etapa, la concentración de gas ácido en el absorbente puede disminuir adicionalmente.

Cuando se requiere mayor pureza, la regeneración puede realizarse mediante la extracción del absorbente con un gas inerte. En la extracción, disminuye la presión de absorbente y posteriormente las presiones parciales de los gases que se van a retirar disminuyen mediante la alimentación de gas inerte al reactor. Un aspecto negativo de este sistema de regeneración es la dilución del flujo de gas ácido con gas inerte usado.

Ambos métodos de regeneración, vaporización instantánea y extracción, todavía dejan algo de gas ácido en el disolvente de absorción. Estos métodos son suficientes para los casos en los que el nivel de sulfuro de hidrógeno que va a retirarse es muy bajo. Sin embargo, para concentraciones altas de sulfuro de hidrógeno, la regeneración basada en la ebullición del disolvente, por ejemplo, la regeneración caliente, es necesaria. Esta proporciona un alto grado de pureza para el gas que va a lavarse y adicionalmente alta concentración de gas de ácido en los gases efluentes. El principio subyacente a este método es que la solubilidad del gas en el disolvente de absorbente se reduce al aumentar la temperatura. El disolvente se calienta hasta su punto de ebullición, por lo que el disolvente vaporizado extrae las impurezas. Cuando el vapor se enfría posteriormente y se condensa, este puede reusarse en la absorción. La regeneración en caliente requiere intercambiadores de calor caros y consume una gran cantidad de calor para la vaporización del disolvente; este es el más caro de los métodos mencionados. Sin embargo, la regeneración en caliente es necesaria a menudo para los absorbentes químicos ya que los gases ácidos se unen químicamente a los mismos.

Para el absorbente físico, en este caso el metanol, la regeneración por caída o disminución gradual de presión es la más adecuada debido a la fuerte correlación entre la solubilidad del gas ácido y la presión parcial. Si se requiere alta pureza, la regeneración del absorbente físico puede realizarse mediante la extracción con un gas inerte o también mediante ebullición o destilación del disolvente.

Preferentemente, la solución de absorción regenerada puede devolverse al proceso de lavado y reusarse después del ajuste de las condiciones de reacción adecuadas.

En una realización, en la que la combinación de lavado según la invención se aplica como una parte del proceso biomasa a gas, la regeneración de la segunda solución de absorbente que comprende un disolvente orgánico puede diseñarse para servir al proceso global. El metanol de salida de la columna de lavado de metanol se conduce, en primer lugar, al tambor de vaporización instantánea de Co, en el que principalmente se recupera Co y se recicla a la corriente principal. A continuación, el metanol de salida se vaporiza instantáneamente para obtener el CO₂ que va a usarse en las tolvas de bloqueo de alimentación de biomasa. Finalmente, el metanol de salida se vaporiza instantáneamente para obtener una alimentación para el centro de la columna de lavado de metanol.

Una parte del metanol vaporizado instantáneamente se conduce a una columna de regeneración, en la que se extrae el metanol con una mezcla de nitrógeno y aire para obtener una alimentación muy pura para la parte superior de la columna de lavado de metanol. Se añade el nitrógeno al aire de extracción para reducir la concentración de oxígeno por debajo del límite de explosión.

Una parte del metanol regenerado se alimenta a otra columna de secado de metanol, en la que se retira el agua del metanol. Las impurezas se unen para acumularse en la recirculación de metanol y, por lo tanto, una parte del metanol se purga para el tanque de MeOH de residuos.

Debe indicarse que los requisitos de regeneración para el presente proceso son menos estrictos que para los procesos que usan solamente lavado de metanol, ya que la acción sinérgica de los dos procesos de absorción proporciona una pureza alta.

5 Recuperación de sulfuros de metales

Además, los sulfuros de metales, que tienen una solubilidad insuficiente en los medios acuosos, pueden retirarse mediante cualquier proceso de separación de líquido y sólido a partir de la solución acuosa o suspensión. La separación de sólidos es sencilla y están disponibles muchas técnicas de separación, tales como filtración, sedimentación o hidrociclones. Tal separación resulta atractiva, en comparación con los métodos de la técnica anterior, en la que la regeneración del absorbente que contiene H_2S se lleva a cabo normalmente en una sección de regeneración. Desde dicha sección de regeneración de la técnica anterior, los gases ácidos separados del absorbente se conducen a una planta de azufre que convierte H_2S en azufre elemental (S). Tales inversiones pueden evitarse totalmente.

El precipitado de sulfuro de metal puede someterse a tratamiento adicionalmente para separar el derivado del azufre y el metal y ambos pueden recuperarse posteriormente. Por ejemplo, cuando el sulfuro de metal es CuS , los sólidos separados pueden utilizarse como materia prima en la industria del cobre, ya sea para la separación de cobre metálico o de otros compuestos de cobre, y el azufre recuperado de ese proceso puede usarse como materia prima para la producción de ácido sulfúrico, normalmente integrado en el sitio.

Uso del gas purificado

Después del tratamiento según la reivindicación 1, se obtiene gas purificado. El nivel de H_2S en gas recuperado de la Etapa e es menor de 20 ppb, preferentemente menor de 10 ppb, y lo más preferentemente menor de 1 ppb. El gas purificado tiene varios usos. Se puede usar para la producción de hidrógeno, metanol, etanol, dimetil éter o aldehídos, opcionalmente mediante hidroformulación o directamente usarse en motores para la producción de, por ejemplo, electricidad.

El gas purificado también puede usarse para la producción de una composición de hidrocarburo que contiene hidrocarburos C_4 - C_{90} , opcionalmente después de una purificación adicional. En particular, la composición de hidrocarburo puede producirse mediante un proceso de Fischer-Tropsch (FT).

Tal como una realización específica de un proceso global, la retirada de gas ácido puede aplicarse en un proceso para la producción de hidrocarburos o derivados de los mismos a partir de materia prima de biomasa. El método comprende entonces las etapas de:

- i. gasificar la materia prima de biomasa en presencia de oxígeno para producir un gas que comprende monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno e hidrocarburos;
- ii. opcionalmente, una etapa de reformado de alquitrán;
- iii. opcionalmente, retirar los componentes de alquitrán, por ejemplo, el naftaleno del gas;
- iv. opcionalmente, ajustar la relación de hidrógeno respecto a monóxido de carbono;
- v. lavar según la reivindicación 1;
- vi. convertir en un reactor de síntesis al menos una parte significativa del monóxido de carbono y el hidrógeno contenidos en el gas en un producto seleccionado entre composición de hidrocarburo y derivados del mismo; y
- vii. recuperar el producto.

Según una realización preferida, las etapas se realizan en dicho orden de i a vii. Aunque el lavado según la reivindicación 1 se denomina aquí etapa de lavado v, se entiende que comprende todas las características de la reivindicación 1, tal como se han presentado.

La retirada de H_2S es necesaria para proteger los catalizadores de síntesis. Además, cuando se aplica este método para la producción de hidrocarburo usando síntesis de FT, aunque el CO_2 actúe como inerte en la síntesis, se efectúa la selectividad de síntesis que guía hacia productos C_{5+} , por lo que se hace deseable la retirada al menos parcial de CO_2 para el proceso global. Al contrario de los procesos divulgados en los documentos de la técnica anterior para la purificación de gas de síntesis derivado de carbón, la atención en la retirada de gas ácido, cuando se aplica para el gas originado de biomasa, se presta principalmente a la retirada de CO_2 .

Otro valor considerable a favor del presente proceso es que la alta presión avanza tanto la absorción como la síntesis de FT posterior. Si se aumenta la presión antes de la absorción o al menos antes del segundo lavado del

presente método, no se necesita alterar la presión después de los lavados. Un experto en la materia comprende que no es preferible el aumento de la presión en la absorción por encima del nivel necesario para el nivel requerido para la síntesis de FT, aunque sea posible. Normalmente, la presión empleada en la síntesis de FT es de 2 a 6 MPa (20 a 60 bar), preferentemente de 2 a 3 MPa (20 a 30 bar), que prácticamente establece el límite superior al proceso de absorción.

En una realización de este método, el uso de hierro y cobalto como iones de metal en la primera solución de absorbente es ventajoso, ya que estos se usan en otras partes del proceso global, en particular, como catalizadores de la síntesis de FT. Sin embargo, el cobre es el ion de metal preferentemente usado, particularmente como CuSO_4 .

Opcionalmente, el proceso puede comprender una etapa de reformado de alquitrán, por ejemplo, según la solicitud de patente FI 20105201. Esta divulga un método para la purificación del gas de gasificación a partir de impurezas similares a alquitrán y amoniaco mediante el uso de catalizadores a altas temperaturas. La zona de precatalizador comprende capas de catalizador de metal noble/circonio, seguidas de la zona de catalizador de reformador real que comprende una/s capa/s de níquel u otro catalizador de reformado. El oxígeno u otro oxidante y, opcionalmente, el vapor, pueden conducirse a la zona de reformado para aumentar la temperatura.

Para la síntesis catalítica de FT, la relación molar de hidrógeno respecto a monóxido de carbono es preferentemente de 1,7 a 2,2, de manera ventajosa, aproximadamente 2. Para ajustar la relación, un experto en la materia puede elegir entre diferentes estrategias. Dicha relación puede ajustarse mediante una reacción de desplazamiento de agua-gas (WGS), ya sea como un cambio de gas ácido o después de la edulcoración de gas adecuada, por lo tanto, purificación de gas a partir de gases ácidos. Otra propuesta es añadir hidrógeno obtenido de otra parte del proceso o de otro proceso para ajustar dicha relación.

Hasta cierto punto, el COS puede hidrolizarse en la primera etapa de absorción de la presente invención. Sin embargo, algunas veces se necesita una hidrólisis separada. Según una realización del método anterior para la producción de hidrocarburo, la Etapa v está precedida por una etapa de hidrólisis de COS. Dicha hidrólisis produce H_2S , que se retira posteriormente en la primera etapa de absorción y el CO_2 se retira en la segunda etapa de absorción del proceso de lavado de la presente invención. Esto es beneficioso en los casos en los que el gas de síntesis contiene cantidades de distracción de COS. El COS tiene una solubilidad insuficiente para los absorbentes tanto físicos como químicos, que causa dificultades en la purificación.

Además, según una realización, también es beneficioso operar un depurador de agua antes de las etapas de lavado para minimizar el NH_3 y el HCl en la etapa de precipitación de metales de transición. Dichos NH_3 y HCl interfieren en la etapa de precipitación de metales y su retirada contribuye a un precipitado de CuS más puro.

Los siguientes experimentos se llevaron a cabo para demostrar el concepto de la presente invención. Debe entenderse que estos ilustran determinados ejemplos de la invención y que no son limitantes de ningún modo.

Parte experimental

El método de la presente invención es un proceso de lavado en dos etapas.

La primera fase, la absorción que usa una solución acuosa que comprende iones de metales de transición, se describió en la solicitud de patente anterior EP11153704 del solicitante. Estos experimentos, ahora divulgados como Ejemplos 1 y 2, también se aplican a la primera fase de la presente invención. En dicha primera fase, el gas que va a purificarse se pone en contacto con una primera solución de absorbente que comprende iones de metales de transición, dichos metales de transición seleccionados entre cobre, zinc, hierro y cobalto y mezclas de los mismos, en una solución acuosa ácida (en los experimentos, una solución de CuSO_4 acuosa); el sulfuro de hidrógeno se une a dicha primera solución de absorbente y se recupera el gas.

La segunda fase, la absorción mediante metanol en frío, se describe ampliamente en la técnica anterior. Tal como la segunda fase de la presente invención, el lavado con absorbente que comprende un disolvente orgánico tiene una especial característica para la retirada de principalmente dióxido de carbono, ya que los derivados de azufre ya se han retirado. Se ha descrito como, en primer lugar, el contacto del gas recuperado del primer lavado con una segunda solución de absorbente que comprende un disolvente orgánico, la unión de dióxido de carbono a dicha segunda solución de absorbente y finalmente la recuperación del gas lavado, preferentemente para procesamiento adicional.

Los experimentos llevados a cabo para demostrar la combinación de dichas fases incluyen los resultados de un desarrollo a escala piloto (Ejemplos 3 y 4) y un proceso global simulado (Ejemplo 5).

1. Ejemplo 1. Ensayos de absorción semicontinuos de retirada de H₂S, que usan sulfato de cobre acuoso (CuSO₄) como absorbente modelo de la primera solución de absorbente.

1.1. Materiales y métodos

Los experimentos se llevaron a cabo en un microrreactor.

Los ensayos de absorción semicontinuos de retirada de H₂S, que usan solución de sulfato de cobre (CuSO₄)-agua como absorbente, se llevaron a cabo en una botella de lavado de gas sencilla de 0,5 litros con agitación magnética, se colocaron en la línea de producto de un microrreactor antes del espectrómetro de masa en línea.

Los ensayos de absorción se llevaron a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica. El flujo de alimentación de gas era de 12 dm³/h. La composición de alimentación de gas básica se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición de alimentación básica.

Flujo total litro(NTP)/h	H ₂ O % en vol.	CO % en vol.	CO ₂ % en vol.	H ₂ % en vol.	N ₂ % en vol.	CH ₄ % en vol.
12,0	36	12	22	24	5	1

Los componentes de impurezas se comercializan a través de AGA como gases de mezcla de hidrógeno diluido H₂S/H₂, COS/H₂ y NH₃/H₂. En la alimentación, la concentración de H₂S era de 500 ppm (en vol.) en todos los experimentos. En algunos ensayos también se usaron 85 ppm de COS y 800 ppm de NH₃ en la alimentación. Sin embargo, casi todo el COS se hidrolizó ya antes de la botella de absorción ya que no era posible evitar el reactor catalítico, en el que tuvo lugar la hidrólisis de COS como una reacción secundaria de la reacción de desplazamiento de agua-gas.

El gas de producto se analizó en línea usando un espectrómetro de masa (CG-EM, pero la separación por CG no estaba en uso). El límite de cuantificación depende del componente, y en estas mediciones de EM el límite de cuantificación fue de aproximadamente 1 ppm.

En los experimentos llevados a cabo en el laboratorio en la columna de burbujeo descrita anteriormente, se llevó a cabo el siguiente programa de ensayo, tal como sigue:

- La concentración de CuSO₄ variaba en diferentes experimentos de diluido de 50 ppm hasta 500 ppm. La transferencia de masa en la columna de burbujeo se potenció mediante agitación.
- La velocidad de absorción de H₂S en la solución CuSO₄-agua se midió a diferentes concentraciones de CuSO₄.
- La velocidad de absorción de NH₃ y COS en la solución de CuSO₄-agua a diferentes concentraciones de CuSO₄.
- La definición de los componentes sólidos de Cu cristalizados y la distribución de tamaño de partícula de las partículas cristalizadas.

1.2. Resultados

Las velocidades de alimentación de los diferentes componentes en el gas de síntesis se muestran en las Tablas 2 a 4. Las composiciones de gas efluente se muestran en diferentes experimentos en función del tiempo en:

- la Tabla 2 que indica los resultados del Ensayo 1;
- la Tabla 3 que indica los resultados del Ensayo 2; y
- la Tabla 4 que indica los resultados del Ensayo 3.

Tabla 2. Ensayo 1: concentración de CuSO₄ al 0,01 % en peso, concentración de H₂S en el gas de alimentación de 500 ppm.

Tiempo	Concentración efluente de compuestos en % en vol. (excepto H ₂ S como ppm _v)						
(h:min)	CO ₂	CH ₄	COS	HCl	NH ₃	H ₂ O	H ₂ S
9:33	41,5	0,65	0,0000	0,0000	0,00	28,5	398
9:44	37,8	0,56	0,0000	0,0000	0,00	78,5	233
9:47	37,8	0,56	0,0000	0,0000	0,00	78,5	156
9:49	37,8	0,56	0,0000	0,0000	0,00	78,5	119
9:51	37,8	0,56	0,0000	0,0000	0,00	78,5	97
10:28	41,0	0,61	0,0000	0,0000	0,00	75,4	0

12:22	41,4	0,59	0,0000	0,0000	0,00	76,8	170
12:25	41,4	0,59	0,0000	0,0000	0,00	76,8	235
12:27	41,4	0,59	0,0000	0,0000	0,00	76,8	276
12:29	41,4	0,59	0,0000	0,0000	0,00	76,8	278
13:42	41,5	0,57	0,0000	0,0000	0,00	78,2	295
13:45	41,5	0,57	0,0000	0,0000	0,00	78,2	331
13:47	41,5	0,57	0,0000	0,0000	0,00	78,2	336
13:49	41,5	0,57	0,0000	0,0000	0,00	78,2	335
14:43	41,4	0,56	0,0000	0,0000	0,00	76,7	306
15:11	41,2	0,54	0,0000	0,0000	0,00	76,7	310

Tabla 3. Ensayo 2: concentración de CuSO₄ al 0,01 % en peso, concentración de H₂S en el gas de alimentación de 500 ppm, NH₃ de 800 ppm, COS de 85 ppm.

Tiempo (h:min)	Concentración efluente de compuestos en % en vol. (excepto H ₂ S como ppm _v)						
	CO ₂	CH ₄	COS	HCl	NH ₃	H ₂ O	H ₂ S
9:53	45,4	1,00	0,0002	0,0000	0,14	15,1	412
10:10	40,2	1,01	0,0000	0,0000	0,29	33,9	37
10:13	40,2	1,01	0,0000	0,0000	0,29	33,9	26
10:15	40,2	1,01	0,0000	0,0000	0,29	33,9	24
10:17	40,2	1,01	0,0000	0,0000	0,29	33,9	8
10:45	43,1	0,98	0,0000	0,0000	0,31	35,8	0
12:14	44,5	0,93	0,0002	0,0000	0,32	36,9	138
12:17	44,5	0,93	0,0002	0,0000	0,32	36,9	225
12:19	44,5	0,93	0,0002	0,0000	0,32	36,9	249
12:21	44,5	0,93	0,0002	0,0000	0,32	36,9	287
13:20	43,8	0,93	0,0003	0,0000	0,31	36,3	227
13:23	43,8	0,93	0,0003	0,0000	0,31	36,3	288
13:25	43,8	0,93	0,0003	0,0000	0,31	36,3	298
13:27	43,8	0,93	0,0003	0,0000	0,31	36,3	306
14:42	44,5	0,89	0,0000	0,0000	0,36	36,6	311
14:45	44,5	0,89	0,0000	0,0000	0,36	36,6	323
14:47	44,5	0,89	0,0000	0,0000	0,36	36,6	326
14:49	44,5	0,89	0,0000	0,0000	0,36	36,6	349
15:16	44,6	0,87	0,0001	0,0000	0,32	36,6	328

5 Tabla 4. Ensayo 3: concentración de CuSO₄ al 0,0051 % en peso, concentración de H₂S en el gas de alimentación de 500 ppm, NH₃ de 800 ppm, COS de 85 ppm.

Tiempo (h:min)	Concentración efluente de compuestos en % en vol. (excepto H ₂ S como ppm _v)						
	CO ₂	CH ₄	COS	HCl	NH ₃	H ₂ O	H ₂ S
10:43	45,8	0,88	0,0002	0,0000	0,14	14,9	417
10:51	40,5	0,43	0,0000	0,0000	0,50	56,1	387
10:54	40,5	0,43	0,0000	0,0000	0,50	56,1	325
10:56	40,5	0,43	0,0000	0,0000	0,50	56,1	254
10:58	40,5	0,43	0,0000	0,0000	0,50	56,1	198
11:10	40,1	0,93	0,0000	0,0000	0,30	33,3	5
11:13	40,1	0,93	0,0000	0,0000	0,30	33,3	0
11:15	40,1	0,93	0,0000	0,0000	0,30	33,3	24
11:17	40,1	0,93	0,0000	0,0000	0,30	33,3	18
11:28	43,0	0,88	0,0000	0,0000	0,30	35,9	64
11:31	43,0	0,88	0,0000	0,0000	0,30	35,9	68
11:33	43,0	0,88	0,0000	0,0000	0,30	35,9	78
11:35	43,0	0,88	0,0000	0,0000	0,30	35,9	91
11:50	44,3	0,84	0,0000	0,0000	0,33	38,5	177
11:53	44,3	0,84	0,0000	0,0000	0,33	38,5	205
11:55	44,3	0,84	0,0000	0,0000	0,33	38,5	210
11:57	44,3	0,84	0,0000	0,0000	0,33	38,5	226
12:16	44,9	0,81	0,0000	0,0000	0,34	38,0	281
12:19	44,9	0,81	0,0000	0,0000	0,34	38,0	295
12:21	44,9	0,81	0,0000	0,0000	0,34	38,0	316
12:23	44,9	0,81	0,0000	0,0000	0,34	38,0	322
13:15	45,7	0,78	0,0000	0,0000	0,34	38,5	329
13:18	45,7	0,78	0,0000	0,0000	0,34	38,5	361
13:20	45,7	0,78	0,0000	0,0000	0,34	38,5	370
13:22	45,7	0,78	0,0000	0,0000	0,34	38,5	368
14:24	44,9	0,77	0,0000	0,0000	0,33	37,5	326

14:27	44,9	0,77	0,0000	0,0000	0,33	37,5	350
14:29	44,9	0,77	0,0000	0,0000	0,33	37,5	358
14:31	44,9	0,77	0,0000	0,0000	0,33	37,5	361

1.3. Conclusiones

El CuSO_4 era capaz de retirar 500 ppm de H_2S (fracción molar) completamente del gas de alimentación tanto con soluciones de agua al 0,01 como al 0,005 % en peso. El producto es depósito de CuS sólido.

- El CuSO_4 era capaz de retirar 800 ppm de NH_3 (fracción molar) en el gas de alimentación hasta una concentración de 40 ppm con soluciones acuosas tanto al 0,01 como al 0,005 % en peso. El producto era $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ disuelto en una solución de absorbente.

- Un pH demasiado alto dio como resultado la deposición de, por ejemplo, carbonatos o hidróxidos de metal, caso en el que se retiró poco o nada de sulfuro de hidrógeno. La formación de carbonato también depende de la presión parcial de CO_2 .

- Un pH demasiado bajo dio como resultado ninguna formación de depósito, caso en el que no se retiraba ningún sulfuro de hidrógeno (resultados no mostrados).

- El NH_3 y COS en la alimentación no influyeron en la retirada de H_2S mediante sulfato de cobre.

2. Ejemplo 2. Ensayos de absorción para la retirada de H_2S a partir de gas de síntesis en una columna de absorción de lecho empacada

Los ensayos para la retirada de H_2S a partir del gas de síntesis en una columna de absorción de lecho empacada se llevaron a cabo en una unidad de ensayo a escala piloto. El rendimiento del absorbente se sometió a ensayo en una planta de preparación de gas de síntesis en Varkaus, Finlandia.

Los detalles y las fichas de datos del absorbente se muestran a continuación:

Absorbente:

- absorbente de lecho empacado, metal de empacado, 2 pulgadas o 50 mm, área de superficie de $100 \text{ m}^2/\text{m}^3$,
- altura: 9 m, diámetro de 0,1 m.

Gas de alimentación:

- velocidad de alimentación: 50-60 kg/h
- presión de 3 MPa (30 bar), temperatura de 25 °C
- composición/% molar: CO 20, CO_2 40, H_2 , CH_4 , NH_3 , H_2S , COS , naftaleno 2.000 ppm, benceno 200 ppm

Alimentación de absorbente:

- CuSO_4 -agua, concentración del 0,15 % en peso
- la velocidad de alimentación varió, la relación de alimentación molar de Cu^{2+} equivalente respecto a H_2S era de 1,5-6

El % molar de H_2S en gas efluente se midió mediante análisis de GPC. La fracción molar de H_2S medida en gas de síntesis efluente era de mínimo 70 ppb a una relación de alimentación molar de Cu^{2+} equivalente respecto al valor de H_2S de 6.

Como resultado, se determinó la correlación entre la concentración de S del gas de producto y la relación de Cu/S estequiométrica en la alimentación. Para las relaciones estequiométricas de 1 a 5, se observó una correlación casi lineal, en la que la relación estequiométrica de 1,5 para Cu/S condujo a menos de 3 ppmv de H_2S y la relación de 5 condujo a 90 ppbv de H_2S en el gas de producto.

3. Ejemplo 3. Protocolo de lavado en dos etapas a escala piloto

3.1. *Equipo del experimento*

Los experimentos de absorción se llevaron a cabo como lotes en un aparato a escala piloto. La alimentación se proporcionó de una planta de separación de gas de síntesis en Varkaus, Finlandia. Se empleó una columna de absorción de lecho empacada para el lavado con solución acuosa, por tanto, la primera fase.

Los resultados se midieron con analizadores convencionales; CH₄, CO y CO₂ con cromatografía de gases; H₂ con FID y el contenido de azufre con el analizador Hobre Novasulf HG400.

3.2. *Materiales*

El gas de alimentación, el gas que va a purificarse, se originó a partir de la gasificación de biomasa. Por tanto, había algunas fluctuaciones menores en la composición de alimentación. La composición del gas de alimentación se recopila en la Tabla 5.

Tabla 5. Composición de gas de alimentación.

	CO/% en vol.	CO ₂ /% en vol.	H ₂ /% en vol.	CH ₄ /% en vol.	N ₂ /% en vol.	H ₂ S/ppm
Gas de alimentación	30	28	34	3	5	150-190

3.3. *Realización de los experimentos*

La alimentación de gas total era de 50 kg/h.

Al comienzo de la primera etapa de absorción, la alimentación de CuSO₄ era cero. Cuando comenzó el experimento, se alimentó la solución acuosa a una velocidad de 300 kg/h. Se aplicaron tanto la alimentación nueva como el reciclado. En la alimentación acuosa, la concentración de CuSO₄ era de 0,210 g/l. Teniendo en cuenta las velocidades de alimentación, se da una relación estequiométrica de Cu/S de 1,10. La temperatura de reacción se ajustó a 29 °C.

El lavado de metanol se realizó a una temperatura de 23 °C y la alimentación de metanol a la columna de lavado era de 500 kg/h.

El experimento se llevó a cabo durante 12,5 horas.

3.4. *Resultados*

Los resultados revelaron que de 160 ppm de H₂S presentes en la alimentación, solo 160 ppb permanecieron en el gas después del lavado de CuSO₄. Esto da el 99,9 % de H₂S de eficacia de retirada para la primera fase. La concentración de H₂S se redujo adicionalmente en el lavado de metanol, en la que de las 160 ppb presentes en el gas antes de la fase de absorción de metanol, solo permanecieron 0,1 ppb después de dicha absorción. La composición de gas después del lavado de metanol era del 48 % en vol. de H₂, 30 % en vol. de CO, 4 % de CO₂, 4 % en vol. de CH₄ y el resto N₂. Por lo tanto, el metanol se redujo en la forma original de la concentración del 28 % en vol. al 4 % en vol.

3.5. *Conclusiones*

Puede concluirse que el proceso de lavado en dos etapas que combina una etapa de lavado químico con un lavado de metanol retira el H₂S con una eficacia muy alta (de 160 ppm a 0,1 ppb) y el CO₂ con suficiente eficacia.

4. Ejemplo 4. Protocolo de lavado en dos etapas a escala piloto, alta pureza de H₂S

4.1. *Condiciones del experimento*

Las condiciones eran las mismas que en el Ejemplo 5, excepto la alimentación de gas, que era de 65 kg/h, la alimentación de CuSO₄ acuosa era de 200 kg/h y la concentración de 0,56 g/l, dando una relación estequiométrica de Cu/S de 2,42. Las condiciones del experimento y los resultados que describen el gas recuperado se dan en la Tabla 6.

La temperatura de reacción se ajustó a 34 °C.

El lavado de metanol se realizó a una temperatura de 13 °C.

Tabla 6.

Ejemplo 4	kg/h de alimentación acuosa	g/l de CuSO ₄	kg/h de alimentación de gas	ppb de H ₂ S	% en vol. de H ₂	% en vol. de CO	% en vol. de CO ₂	% en vol. de CH ₄	% en vol. de N ₂
alimentación	200	0,56	65	100*10 ³	33	25	32	2,5	7,5
entre lavados	n.d.	n.d.	n.d.	110	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
gas recuperado	n.d.	n.d.	n.d.	0,2	49	24	4	3	20

5. Ejemplo 5. Una simulación de un método para el lavado de sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono según la presente invención que combina un lavado de CuSO₄ con un lavado de metanol.

En este ejemplo, se simula un lavado en dos etapas según una realización de la invención. En la simulación, el gas está en la primera etapa alimentado a la columna de precipitación de CuS para la retirada de H₂S y algunos componentes traza seguido de lavado de metanol para la retirada de CO₂. La simulación se realizó mediante un programa de laminado de flujo Aspen Plus con los siguientes parámetros de proceso:

- Los modelos de absorbente son modelos basados en la velocidad realizados en Radfrac
- La propiedad física y el método de VLE de ELECNRTL
- Todas las reacciones, excepto la reacción de Cu, los componentes de Henry, los parámetros, etc. se establecen como valores predeterminados de Aspen Plus y se realizaron a través del asistente de electrolito.

Los resultados de la simulación se recopilan en las Tablas 7 y 8.

Tabla 7. Resultados de la simulación; fracciones molares seleccionadas de componentes al aplicar el método de la presente invención con la temperatura de metanol de -10 °C.

Componente	Gas de síntesis interno	Gas de síntesis externo
CO ₂	3341	105
H ₂ S	1,05	0,000413

A partir de estos resultados, puede concluirse que dicha combinación de lavado de CuSO₄ acuoso y lavado de amina retira el H₂S y CO₂ eficazmente.

A partir de las simulaciones equivalentes usando solamente metanol (MeOH en la Tabla 8) como absorbente, y después usando la combinación de la primera y segunda soluciones absorbentes (CuSO₄+MeOH en la Tabla 8) según la presente invención, se calculó el consumo de energía tal como el vapor y la energía consumida. Los resultados se dan en la Tabla 8.

Tabla 8. Consumo de energía tal como el vapor y la electricidad usada para las etapas de absorción.

Lavado	Vapor LP (PM)	Electricidad (PM)
MeOH	46	26
CuSO ₄ +MeOH	4	7

Estos resultados confirman el efecto del presente método tanto para el consumo de vapor como de electricidad. Este verifica la eficacia de energía de la retirada de componentes de azufre y de dióxido de carbono del gas de síntesis.

REIVINDICACIONES

1. Un método para el lavado de sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono a partir de un gas obtenible mediante gasificación de biomasa carbonosa, comprendiendo dicho método
 - a. poner en contacto dicho gas con una primera solución de absorbente que comprende iones de metales de transición, dichos metales de transición seleccionados entre cobre, zinc, hierro y cobalto y mezclas de los mismos, en una solución acuosa ácida;
 - b. unir el sulfuro de hidrógeno a dicha primera solución de absorbente;
 - c. recuperar el gas de la Etapa b;
 - d. poner en contacto el gas recuperado de la Etapa c con una segunda solución de absorbente que comprende un disolvente orgánico;
 - e. unir el dióxido de carbono a dicha segunda solución de absorbente;
 - f. recuperar el gas lavado de la Etapa e.
2. El método según la reivindicación 1, en el que la concentración de los iones de metales de transición en la solución de lavado es menor de aproximadamente 1.000 ppm en peso, y preferentemente menor de aproximadamente 100 ppm en peso, calculada a partir del peso de la primera solución de absorbente.
3. El método según las reivindicaciones 1 o 2, en el que dichos iones de metales de transición comprenden cobre, preferentemente como CuSO_4 .
4. El método según la reivindicación 1, en el que el contacto de dicho gas con la primera solución de absorbente se produce a una temperatura de 10 a 80 °C y a una presión de 1 a 40 bares (0,1 MPa a 4 MPa).
5. El método según la reivindicación 1, en el que el contacto de dicho gas con la segunda solución de absorbente se produce a una temperatura de 50 a -40 °C, preferentemente de -10 a -30 °C.
6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el nivel de H_2S del gas recuperado de la Etapa f es menor de 20 ppb, preferentemente menor de 1 ppb.
7. El método según la reivindicación 1, en el que dichas primera y/o segunda soluciones de absorbente se regenera/regeneran después de la recuperación del gas.
8. Un método para la producción de hidrocarburos o derivados de los mismos a partir de materia prima de biomasa, que comprende las etapas de:
 - i. gasificar la materia prima de biomasa en presencia de oxígeno para producir un gas que comprende monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno e hidrocarburos;
 - ii. opcionalmente, una etapa de reformado de alquitrán;
 - iii. opcionalmente, retirar los componentes de alquitrán, por ejemplo, el naftaleno del gas;
 - iv. opcionalmente, ajustar la relación de hidrógeno respecto a monóxido de carbono;
 - v. lavar según la reivindicación 1;
 - vi. convertir en un reactor de síntesis al menos una parte significativa del monóxido de carbono y el hidrógeno contenidos en el gas en un producto seleccionado entre composición de hidrocarburo y derivados del mismo; y
 - vii. recuperar el hidrocarburo o derivados del mismo, tal como el producto.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la Etapa v está precedida por una etapa de hidrólisis de COS.
10. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la segunda solución de absorbente comprende un disolvente orgánico seleccionado entre metanol, etanol, sales de potasio de ácido dietilamino-acético y ácido dimetilamino-acético; ácido sodio-2-amino-propánico, sales de sodio de ácido amino-propiónico y fenolato de sodio; fosfato de tributilo, carbonato de propileno, N-metilpirrolidona o mezclas de los mismos.
11. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la segunda solución de absorbente que comprende un disolvente orgánico comprende metanol, preferentemente consiste sustancialmente en metanol.

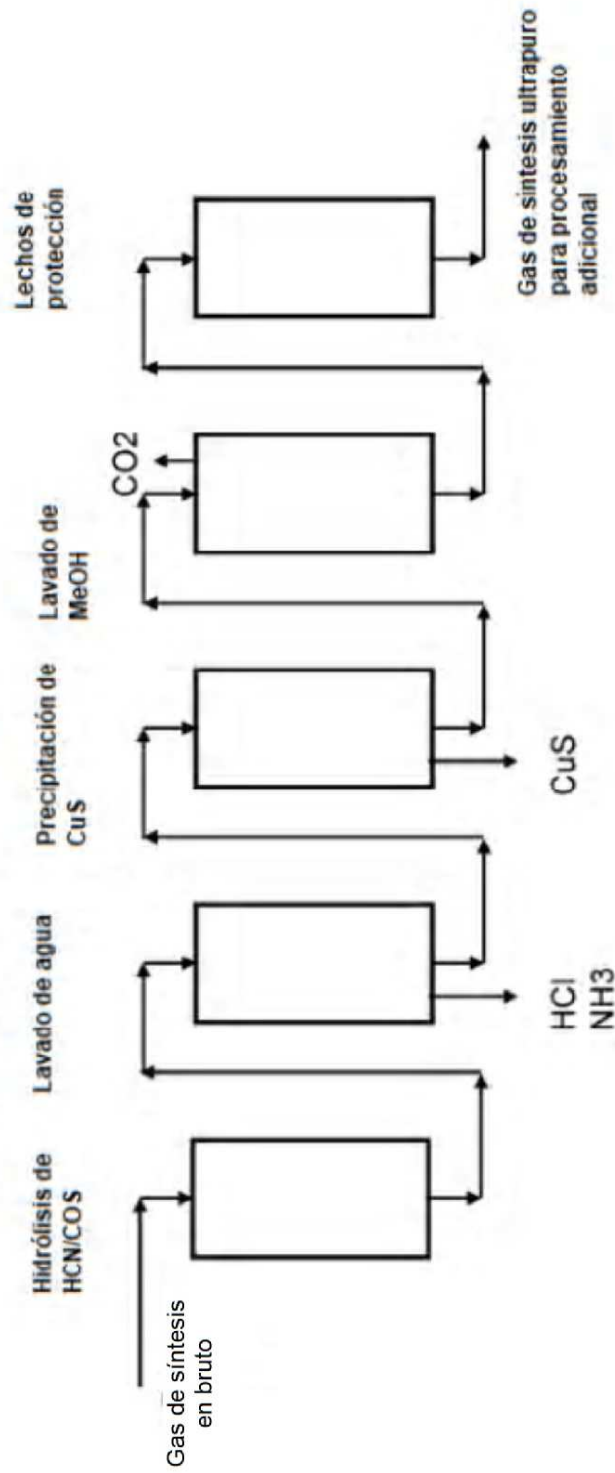


Fig. 1