

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 830**

51 Int. Cl.:

B01D 53/14 (2006.01)
B01D 53/48 (2006.01)
B01D 53/52 (2006.01)
B01D 53/78 (2006.01)
C01B 3/52 (2006.01)
C10G 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.08.2012 E 12179672 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.01.2018 EP 2695660**

54 Título: **Método de purificación de las corrientes de gas derivadas de la hidrogenación, la hidroxigenación o el hidrocrqueo de ácidos grasos, sus ésteres y glicéridos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.04.2018

73 Titular/es:
NESTE OYJ (100.0%)
Keilaranta 21
02150 Espoo, FI

72 Inventor/es:
AITTAMAA, JUHANI;
KESKINEN, KARI y
KEYRILÄINEN, JUKKA

74 Agente/Representante:
VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 661 830 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 purificación de las corrientes de gas derivadas de la hidrogenación, la hidrodeshidrogenación o el hidrocrackeo de ácidos grasos, sus ésteres y glicéridos

5

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a la purificación de corrientes de gas. En particular, la presente invención se refiere a un método de purificación de una corriente de gas derivada de un proceso en el que una materia prima que contiene glicérido, ácidos grasos o combinaciones de los mismos se convierte en parafinas de hidrocarburos. Dichas corrientes de gas normalmente contienen un mínimo de aproximadamente el 75 % en volumen de hidrógeno o dióxido de carbono como componente principal y al menos un componente sulfurado seleccionado entre compuestos de sulfuros como impureza.

15

Descripción de la técnica relacionada

20 Los aceites naturales y grasas se componen principalmente de triglicéridos. Los triglicéridos son triésteres de ácidos grasos y glicerol. Los aceites vegetales y las grasas animales también pueden contener algunos ácidos grasos libres (FFA), que se forman durante la producción de aceites y grasas mediante la hidrólisis de los triglicéridos. Las materias primas (también denominadas de aquí en adelante "materia prima de glicéridos") se pueden usar como materia prima valiosa para la producción de combustibles de calidad gasóleo.

20

25 Los enfoques convencionales para la conversión de aceites vegetales u otros derivados de ácidos grasos en combustibles líquidos comprenden transesterificación, hidrotreatmento catalítico, hidrocrackeo, craqueo catalítico sin hidrógeno y craqueo térmico entre otros. En el hidrotreatmento de aceites vegetales (HVO) y grasas animales, se usa hidrógeno para eliminar el oxígeno de las moléculas de aceite vegetal de triglicérido y para dividir el triglicérido en cadenas separadas creando así hidrocarburos. Durante el hidrotreatmento, en particular, la hidrodeshidrogenación, los grupos que contienen oxígeno se hacen reaccionar con hidrógeno y se eliminan mediante la formación de agua y, por lo tanto, esta reacción requiere cantidades bastante altas de hidrógeno. La descarboxilación y la descarbonilación pueden ocurrir como reacciones secundarias en la hidrodeshidrogenación produciendo dióxido de carbono y monóxido de carbono, respectivamente.

30

35 En el documento EP 1 681 337, se desvela un método catalítico para la fabricación de hidrocarburos, que son adecuados para la mezcla de combustible de gasóleo, a partir de fuentes renovables, tales como aceites y grasas de plantas y vegetales, y aceites y grasas animales y de pescado. El proceso incluye la etapa de transformar los materiales de partida en hidrocarburos con un consumo mínimo de hidrógeno, poniendo en contacto el material de partida con un catalizador heterogéneo que comprende al menos un metal seleccionado de los metales que pertenecen al grupo VIII de la Tabla Periódica. Los hidrocarburos formados mediante reacciones de descarboxilación/descarbonilación tienen un átomo de carbono menos que el ácido graso original o la parte de ácido graso de su derivado.

40

45 Los productos obtenidos mediante el proceso mencionado anteriormente tienen una composición química que corresponde a la del gasóleo tradicional. Pueden mezclarse con gasóleo fósil, biogasóleo tradicional (FAME) o usarse como tal en motores de gasóleo.

45

50 Durante la conversión de una materia prima de glicérido mediante reacciones de desoxigenación, se forman gases de salida que, dependiendo de la materia prima y de las condiciones de reacción, contienen diversas concentraciones de impurezas que alteran el procesamiento de la materia prima y, potencialmente, incluso las propiedades de los productos finales. Las impurezas típicas son compuestos de sulfuros, tales como H₂S y COS, amoníaco y halogenuros, tales como compuestos de cloruro. Los últimos compuestos se forman principalmente durante el procesamiento del suministro; por ejemplo, los compuestos de nitrógeno dan amoníaco, y los cloruros dan ácido clorhídrico en las condiciones empleadas convencionalmente en un reactor de hidrodeshidrogenación. La concentración de amoníaco y de cloruros está en el nivel de las ppm en los volúmenes de gas retirados de las reacciones de desoxigenación.

55

60 En cuanto a los sulfuros, hay varias fuentes. En un reactor de hidrodeshidrogenación, los metales del catalizador están convencionalmente activos en forma sulfurada, y habitualmente se requiere la presencia de azufre o compuestos sulfurados durante el funcionamiento del reactor para mantener la actividad del catalizador. Con este fin, algunos compuestos de azufre se reciclan activamente desde un punto aguas abajo del proceso. Otra fuente de compuestos de azufre o sulfuros está representada por el suministro que normalmente contiene cantidades minoritarias de compuestos de sulfuros. Sin embargo, en la práctica, todavía existe la necesidad de introducir compuestos de azufre nuevos (externos) para el control del proceso.

65

Como resultado de las fuentes de azufre acumulativas, los gases efluentes del reactor de hidrodeshidrogenación

contendrán compuestos de sulfuros normalmente a concentraciones de 10 a 2.000 ppm en volumen.

La hidrodesoxigenación se suele llevar a cabo usando hidrógeno en exceso. Entonces, el hidrógeno sin reaccionar se recupera y se recicla. El gas residual rico en hidrógeno normalmente se somete a un lavado con aminas usando, por ejemplo, monoetanolamina (MEA) o dietanolamina (DEA) para eliminar el dióxido de carbono. La amina también eliminará los compuestos de sulfuros que contaminarán la amina, y la separación del dióxido de carbono de los compuestos de sulfuros de los compuestos de amina requiere una disposición especial.

Para la eliminación de impurezas tales como sulfuros del gas rico en dióxido de carbono, es necesario emplear al menos una, convencionalmente, una pluralidad de etapas de tratamiento separadas. Por lo tanto, normalmente se utilizan diversos materiales de absorción para separar los compuestos de azufre y el dióxido de carbono. Estos procesos de separación y lavado se aplican a nivel comercial para la eliminación eficaz de CO₂ a bajos contenidos de azufre. Además, se usan diversos tratamientos térmicos o lechos de protección.

El documento US2010/0240942 A1 describe un proceso de hidrodesoxigenación de los suministros derivados de fuentes renovables que comprenden ácidos grasos con el uso de catalizadores sulfurados.

Sumario de la invención

Es un objetivo de la presente invención acabar con al menos algunos de los problemas de la técnica y proporcionar un nuevo método de purificación de las corrientes de gas derivadas de un proceso en el que una materia prima que contiene glicérido se convierte en parafinas de hidrocarburos.

En la presente invención, la corriente de gas se pone en contacto con una solución de lavado acuosa ácida de iones de metales de transición capaces de unirse a iones sulfuro. Con los iones de metales de transición, una parte significativa de los compuestos de sulfuros contenidos en el gas se une en compuestos de sulfuros de metales de transición prácticamente insolubles para eliminar los compuestos de sulfuros del gas con el fin de producir un gas purificado. El gas purificado así obtenido puede recuperarse y usarse como tal o conducirse a un tratamiento posterior.

El líquido de absorción se puede poner en contacto con el gas que se ha de purificar, por ejemplo, en una columna, tal como una bandeja o columna empacada, pero también se puede usar otros dispositivos de contacto. El líquido de absorción se puede aplicar mediante pulverización o atomización, aunque no se excluye el burbujeo. Al absorberse compuestos sulfurados para formar sulfuros metálicos, también se absorberán los compuestos ácidos tales como el cloruro de hidrógeno. Además, la solución acuosa que contiene iones metálicos se puede aplicar en forma ácida. De esta forma, será capaz de absorber amoníaco (NH₃) y cloruro de hidrógeno (HCl), así como otras impurezas alcalinas y ácidas.

El método reducirá de manera eficaz las concentraciones de sulfuros hasta el nivel de las ppm o por debajo de las ppm, y puede implantarse a una escala industrial con bajos costes de inversión. El metal, en particular, el metal de transición tal como el cobre puede recuperarse.

Más concretamente, el método de acuerdo con la presente invención se caracteriza principalmente por lo que se indica en la reivindicación 1.

Beneficios de la invención

Se obtienen ventajas considerables mediante la invención. Por lo tanto, en el presente método nuevo, se combinan fases de purificación separadas. Las impurezas tales como H₂S, COS, NH₃, HCl, algunos compuestos orgánicos y partículas pequeñas, se absorben en solución acuosa.

La precipitación de sulfuros es una manera conveniente y más ventajosa de purificación del H₂S que el lavado con aminas o metanol tradicional, ya que da una fuerza impulsora adicional para la transferencia de masa del H₂S del gas a la fase líquida. Esto se debe al hecho de que las concentraciones de H₂S, HS⁻ y S²⁻ en la fase líquida se mantienen bajas debido a la precipitación de S²⁻ como sulfuro de metal. Usando una solución de lavado ácida, también se puede eliminar el amoníaco del gas.

El presente proceso se puede usar en una planta de producción de composiciones de hidrocarburos, que son adecuadas como tales como combustibles de gasóleo o que se pueden procesar en combustibles de gasóleo.

En una realización particularmente preferida, el lavado se lleva a cabo en un proceso de múltiples etapas, por ejemplo, mediante el lavado a contracorriente. En esa realización, se puede extraer un efluente acuoso que, en la práctica, esté totalmente exento de iones metálicos derivados del líquido de lavado y que se puede llevar a tratamiento posterior en una planta de tratamiento de aguas residuales convencional.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es una representación gráfica de los resultados del Ejemplo 1, que muestra la proporción de H₂S capturado en ppm en volumen en función del tiempo;

La Figura 2 es una representación gráfica de los resultados del Ejemplo 2, que muestra la proporción de H₂S capturado en ppm en volumen en función del tiempo;

La Figura 3 es una representación gráfica de los resultados del Ejemplo 3, que muestra la proporción de H₂S capturado en ppm en volumen en función del tiempo; y

La Figura 4 es una representación gráfica de los resultados del Ejemplo 4, que muestra la proporción de H₂S capturado en ppm en volumen en función del tiempo.

Descripción de las realizaciones

En aras del orden, cabe señalar que las realizaciones preferidas se describen con referencia particular al sulfato de cobre como un compuesto de sal de metal absorbente. Aunque el sulfato de cobre es muy eficiente y se prefiere en muchas realizaciones, también se pueden usar otras sales, en particular, las sales de metales de transición, que se tratarán más adelante, en las mismas realizaciones.

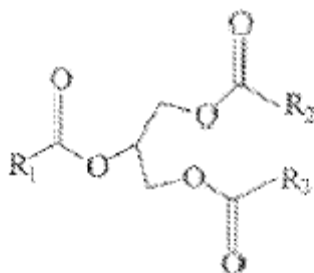
En la medida en que se indican valores numéricos e intervalos numéricos, cabe señalar que los valores aproximados ("de aproximadamente") se han de interpretar como también incluyendo de los valores exactos.

Como se ha mencionado anteriormente, la presente invención se refiere a la purificación de gas obtenido mediante la conversión de materia prima de glicéridos en parafinas de hidrocarburos, útiles como combustibles o componentes de combustibles. La presente tecnología proporciona un método de purificación de una corriente de gas derivada de un proceso en el que una materia prima que contiene glicérido se convierte en parafinas de hidrocarburos. Por lo tanto, el gas se deriva de un proceso en el que la materia prima de glicéridos se pone en contacto con hidrógeno, estando ilustrada dicha reacción por el hidrotreamiento catalítico de triglicéridos que comprende la hidrogenación de dobles enlaces en cadenas de ácidos grasos y la hidroxigenación de triglicéridos (descomposición de estructura de triglicéridos).

Sin embargo, el presente método se puede usar para corrientes de gas que se deriven de procesos de conversión, tales como la descarboxilación, que se producen como reacciones secundarias en la hidroxigenación. Se puede procesar una gran variedad de materias primas mediante los procesos anteriores. Por lo tanto, las materias primas que contienen glicéridos adecuadas para su uso en el proceso normalmente se seleccionan del grupo de aceites biológicos, grasas naturales y diversas combinaciones de los mismos.

Así pues, en el presente contexto, la "materia prima que contiene glicérido" indica, por ejemplo, una materia prima que comprende, por ejemplo, diversos aceites y/o grasas procedentes de fuentes biológicas y recursos renovables, por ejemplo, grasas y aceites procedentes de plantas y/o animales y/o peces y compuestos derivados de los mismos, así como aceites y grasas y aceites obtenidos a partir de procesos microbiológicos. Dichos aceites y grasas comprenden normalmente ácidos grasos C₁₀-C₂₄ derivados de los mismos, tales como ésteres de ácidos grasos, así como triglicéridos de ácidos grasos o combinaciones de los mismos. Los ácidos grasos o derivados de ácidos grasos, tales como ésteres pueden producirse mediante la hidrólisis de dichos aceites y grasas o mediante sus reacciones de fraccionamiento o transesterificación de triglicéridos o mediante procesos microbiológicos que utilizan algas o microbios, tales como levaduras, mohos o bacterias.

La unidad estructural básica de dicho aceite o dicha grasa es un triglicérido, pero normalmente también se componen de diglicéridos y ácidos grasos libres. El triglicérido es un triéster de glicerol con tres moléculas de ácido graso, que tiene la estructura presentada en la siguiente fórmula I:



Fórmula I. Estructura de triglicérido

En la Fórmula I, R₁, R₂ y R₃ son cadenas de alquilo. Los ácidos grasos que se encuentran en los triglicéridos naturales son casi exclusivamente ácidos grasos de número par de átomos de carbono. Por lo tanto, R₁, R₂ y R₃ normalmente son grupos alquilo C₅-C₂₃, principalmente grupos alquilo C₁₁-C₁₉ y lo más normalmente grupos alquilo

C₁₅ o C₁₇. R₁, R₂ y R₃ pueden contener dobles enlaces carbono-carbono. Estas cadenas de alquilo pueden ser saturadas, insaturadas o poliinsaturadas. En caso de que uno de los R₁, R₂ o R₃ sea hidrógeno, entonces la Fórmula I representa diglicéridos, y si dos de estos son hidrógeno, entonces la fórmula representa un monoglicérido, pudiendo estar ambos presentes en los aceites y las grasas, en especial en sus productos de procesamiento.

5 La grasa natural como una "materia prima que contiene glicérido" es normalmente una grasa o un aceite animal o vegetal (en el presente documento, los aceites se definen como grasas) seleccionado de: el grupo del ácido láurico-mirístico (C₁₂ a C₁₄) que incluye grasas lácteas, así como aceite de coco, aceite de palma, aceite de babasú, aceite de manteca de moscatel, aceite de semilla de laurel; el grupo del ácido palmítico (C₁₆), que incluye las grasas de animales terrestres, así como el aceite de palma y el sebo de *Stillingia*; el grupo del ácido esteárico (C₁₈), que incluye grasas de animales terrestres, así como manteca de cacao, manteca de karité y sebo de Borneo; el grupo del ácido oleico y ácido linoleico (insaturado C₁₈), que incluye aceites de ballena y de pescado, así como aceite de resina (fracción de ácido graso), aceite de colza, aceite de oliva, aceite de cacahuete, aceite de sésamo, aceite de maíz, aceite de girasol, aceite de semilla de amapola, aceite de semilla de algodón y aceite de soja; el grupo del ácido linolénico (insaturado C₁₈), que incluye, además, aceite de linaza, aceite de perilla y aceite de cáñamo; el grupo del ácido erúcico (insaturado C₂₂), que incluye los aceites de ballena y de pescado, así como el aceite de colza y el aceite de semilla de mostaza; el grupo del ácido eleosteárico (C₁₈ insaturado conjugado), que incluye aceites de ballena y de pescado, así como aceite de madera china; y grasas con ácidos grasos sustituidos (ácido ricinoleico, C₁₈) tal como el aceite de ricino. También son aceites o grasas adecuados los aceites de semilla de *Jatropha*, así como las grasas y los aceites que se originan en procesos en los que se usan microbios tales como algas, bacterias, levaduras y mohos.

25 Los derivados de grasas naturales incluyen mono- o diglicéridos de ácidos grasos C₁₀ a C₂₈, ácidos grasos C₁₀ a C₂₈, anhídridos de ácidos grasos C₁₀ a C₂₈, ésteres de ácidos grasos C₁₀ a C₂₈ no glicéridos, alcoholes C₁₀ a C₂₈ grasos, aldehídos C₁₀ a C₂₈ grasos y cetonas C₁₀ a C₂₈ grasas. Los ácidos grasos C₁₀ a C₂₈, sus mono- y diglicéridos, así como sus anhídridos normalmente se preparan mediante la hidrólisis del triglicérido correspondiente. Los ésteres de ácidos grasos C₁₀ a C₂₈ no glicéridos se preparan principalmente a partir de triglicéridos por transesterificación. Los alcoholes, aldehídos y cetonas C₁₀ a C₂₈ grasos se preparan mediante reducción, habitualmente por hidrogenación, de los ácidos grasos correspondientes.

30 Los derivados de grasas naturales también incluyen cualquiera de las grasas naturales y derivados mencionados anteriormente, cuya cadena de hidrocarburo ha sido modificada, por ejemplo por sustitución, ramificación o saturación.

35 Las grasas naturales o los derivados de las mismas se pueden proporcionar en forma pura o como parte de una materia prima que contenga otros componentes. Los triglicéridos también pueden hidrogenarse previamente para reducir el contenido de insaturación, azufre y nitrógeno.

40 Los combustibles o componentes de combustibles se pueden obtener de las materias primas mediante un número de procesos. Los ejemplos incluyen:

- La hidrogenación de ácidos grasos, sus ésteres y glicéridos, incluyendo mono-, di- y triglicéridos;
- la hidroxigenación de ácidos grasos, sus ésteres y glicéridos, incluyendo mono-, di- y triglicéridos; y
- El hidrocrackeo de ácidos grasos, sus ésteres y glicéridos, incluyendo mono-, di- y triglicéridos.

45 Además, el presente método se aplica para eliminar los compuestos de sulfuros de un gas rico en óxidos de carbono producidos por una reacción de descarburación seleccionada de reacciones de descarboxilación y descarbonilación, y combinaciones de las mismas, en las que se producen n-parafinas de un átomo de carbono menos a partir de ácidos grasos análogos o partes de ácidos carboxílicos de glicéridos junto con óxidos de carbono.

50 También es posible combinar dichos procesos.

55 En el presente documento, por "desoxigenación" se entiende la eliminación parcial o completa del oxígeno de las moléculas de los glicéridos anteriormente mencionadas, es decir, triglicéridos, ácidos grasos, análogos de ácidos grasos o derivados. La operación de desoxigenación puede implicar, por ejemplo, la hidrogenación (reacción con hidrógeno).

60 El proceso también comprende las etapas que implican la hidrólisis (reacción con agua), la descarbonilación (eliminación de carbonilo en forma de monóxido de carbono) y/o la descarboxilación (eliminación de carboxilo en forma de dióxido de carbono).

65 Los productos de una etapa de desoxigenación comprenden hidrocarburos C₉ a C₂₈ alifáticos, preferentemente hidrocarburos C₁₁ a C₂₄ alifáticos, más preferentemente hidrocarburos C₁₁ a C₂₀ alifáticos, en particular, hidrocarburos C₁₅ a C₁₈ alifáticos.

Los hidrocarburos C₉ a C₂₈ obtenidos de la desoxigenación normalmente presentan bajas cantidades de insaturación

y de impurezas de heteroátomos. Dichos hidrocarburos son especialmente adecuados para la hidroisomerización para producir combustible/componentes de gasóleo o para el hidrocrackeo para formar hidrocarburos inferiores. Opcionalmente, el hidrocrackeo se lleva a cabo después de una etapa de purificación.

- 5 En el hidrocrackeo, se forman hidrocarburos ligeros alifáticos tales como la gasolina. Por lo tanto, se prefiere producir, mediante la etapa de hidrocrackeo, hidrocarburos C_2 a C_{14} alifáticos, tales como hidrocarburos C_2 a C_{18} alifáticos, es decir, gasolina ligera.

- 10 El presente método se aplicará a una corriente de gas que contenga componentes gaseosos (no condensables), tales como el dióxido de carbono, que constituyan una gran mayoría de su volumen. Por lo general, al menos el 75 % en volumen, en particular, al menos el 80 % en volumen y hasta aproximadamente el 99 % en volumen de la corriente de gas está formada por dióxido de carbono. La etapa de poner en contacto el gas con la solución de lavado (que se describirá a continuación) va precedida de al menos una etapa de purificación del gas, en la que el óxido de carbono, en particular, el gas rico en dióxido de carbono que se va a tratar, es un gas residual del proceso.
- 15 El presente método de lavado se lleva a cabo en un gas rico en dióxido de carbono recuperado del lavado con aminas.

- Además de uno o varios componentes principales también hay componentes minoritarios. Dichos compuestos de baja concentración pueden incluir hidrocarburos inferiores. Es importante destacar que, sin embargo, hay componentes sulfurados. Estos componentes de impurezas normalmente son formados por compuestos de sulfuros, tales sulfuro de hidrógeno (H_2S), sulfuro de carbonilo (COS), o sulfuros orgánicos o combinaciones y mezclas de dichos compuestos. En la práctica, el gas puede contener al menos 0,1 ppm en volumen de compuestos de sulfuros, en particular de aproximadamente 1 ppm en volumen al 1 % en volumen, preferentemente de aproximadamente 3 a 5.000 ppm en volumen, de compuestos de sulfuros. El gas que contiene dióxido de carbono se genera en la etapa de regeneración de una solución de amina que emana de un sistema de purificación de aminas convencional en el que se liberan gases disueltos en la amina antes de reciclar la solución de amina. La temperatura del gas es generalmente de aproximadamente 20 a 70 °C, normalmente de 30 a 50 °C, ventajosamente de aproximadamente 40 °C.
- 20
- 25

- 30 El gas se pone en contacto con una solución de lavado acuosa ácida de iones de metales de transición capaces de unirse a iones sulfuro y una parte significativa de los compuestos de sulfuros contenidos en el gas se une en los sulfuros sólidos que tienen baja solubilidad y que, por lo tanto, pueden precipitarse de la solución.

- En una realización preferida, la presente invención se lleva a cabo poniendo en contacto el gas con una solución de lavado acuosa ácida que contiene iones de metales de transición capaces de unirse a iones sulfuro de los compuestos de sulfuros presentes en el gas. La concentración de los cationes de metales de transición puede ser baja, por ejemplo, la solución acuosa tiene una concentración con respecto al/ a los ión/es de metales de transición de 0,00001 M a 0,1 M, por ejemplo, de 0,00001 M a 0,01 M, normalmente de aproximadamente 0,00005 M a 0,005 M, preferentemente aproximadamente de 0,0001 M a 0,001 M.
- 35
- 40

- En una realización preferida, los iones metálicos, es decir, los cationes, de la solución de lavado se derivan de metales de transición seleccionados del grupo de cobre, cinc, hierro y cobalto, y mezclas de los mismos, en particular, de cobre, cinc y hierro, y mezclas de los mismos. Ventajosamente, los iones metálicos de la solución de lavado comprenden cationes metálicos bivalentes de cobre, cinc y hierro, y mezclas de los mismos.
- 45

- Los iones de metales de transición se obtienen a partir de sales metálicas hidrosolubles mediante la disolución de dichas sales en agua. En una realización, la solución acuosa se prepara disolviendo de aproximadamente 1 a aproximadamente 10.000 partes, preferentemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 5.000 partes en peso de una sal metálica en 1.000.000 partes en peso de agua.
- 50

- Para la preparación de soluciones de lavado adecuadas, las sales metálicas hidrosolubles de los cationes mencionados anteriormente pueden comprender un anión seleccionado del grupo de aniones derivados de ácidos inorgánicos, tales como sulfato, sulfito, fosfato, fosfito, nitrato, cloruro y carbonato, y mezclas de los mismos. También son posibles aniones derivados de ácidos orgánicos simples (normalmente del tipo que tiene no más de 10 átomos de carbono, por ejemplo, 6 o menos átomos de carbono). Los ejemplos de dichos aniones son citrato, malonato y acetato, y mezclas de los mismos.
- 55

- Basándose en lo anterior, los ejemplos específicos no limitantes de aniones incluyen los siguientes: sulfato, sulfito, bisulfito, tiosulfato, cloruro, yoduro, fosfato, fosfato monobásico, fosfato dibásico, hipofosfito, pirofosfato de dihidrógeno, carbonato, bicarbonato, metasilicato, citrato, malato, maleato, malonato, succinato, lactato, formiato, acetato, butirato, propionato, benzoato, tartrato, ascorbato y gluconato.
- 60

- Con referencia a lo anterior, en una realización particularmente preferida, las combinaciones de los cationes y aniones metálicos se seleccionan de manera que la sal de metal obtenida sea hidrosoluble.
- 65

La sal también puede ser una sal hidratada. Dichas sales son normalmente hidratos de sales cristalinas con una o

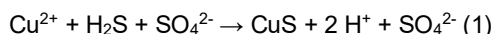
más moléculas de agua unidas de cristalización.

La solución de CuSO_4 se puede preparar bien disolviendo CuSO_4 en polvo en agua o haciendo reaccionar CuO en polvo con una solución de H_2SO_4 y agua. En el primer caso, el H_2SO_4 formado debe eliminarse de cualquier fluido de lavado circulante. En el segundo caso, el H_2SO_4 formado reaccionará con CuO produciendo los iones Cu^{2+} y SO_4^{2-} deseados. Además, el Cu metálico en polvo con solución acuosa de H_2SO_4 produce solución acuosa de CuSO_4 e hidrógeno.

En una realización preferida, la solución de lavado acuosa es ácida o débilmente ácida; preferentemente tiene un pH de aproximadamente 1 a aproximadamente 6,5, en particular, de aproximadamente 1 a aproximadamente 5. El pH variará dentro del intervalo indicado dependiendo de los cationes metálicos.

La proporción molar del ion metálico con respecto a los compuestos de sulfuros del gas que se van a purificar está en exceso de aproximadamente 1, preferentemente de aproximadamente 1,4 a aproximadamente 6, en particular de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 5,5, ventajosamente de aproximadamente 2 a aproximadamente 4,5.

Por tomar un ejemplo, el sulfato de cobre acuoso precipita sulfuro de hidrógeno en forma de sulfuro de cobre de acuerdo con la Fórmula I:



En general, la absorción de H_2S del gas que se va a tratar en solución acuosa de Me-SO_4^- (en la que Me representa un metal, en particular, un metal de transición, tal como cobre, hierro, cinc o cobalto) es un proceso de transferencia de masa limitada. El H_2S se tiene que disolver en fase líquida, donde la reacción de H_2S y Me-SO_4^- se lleva a cabo rápidamente. Los iones Me^{2+} y el H_2S tienen que estar presentes en la película líquida donde tiene lugar la reacción y la transferencia de masa del H_2S y de los iones Me^{2+} en la película líquida está limitando las reacciones. La reacción de los iones Me^{2+} con el H_2S forma MeS , que precipitará en forma de cristales pequeños de manera eficaz debido a la baja solubilidad del sulfuro en el agua.

Los cristales se forman mediante los mecanismos de nucleación y crecimiento de cristales. La velocidad de nucleación y de crecimiento de los cristales depende de la sobresaturación de los iones Me^{2+} y S_2^- en la película. La transferencia de masa también puede depender de la velocidad de nucleación, que afecta a las concentraciones de Me^{2+} y S_2^- .

Por lo tanto, una parte significativa de las impurezas de sulfuros presentes y contenidos en el gas se puede convertir en la forma de compuestos de sulfuros de metal de transición. Los compuestos de sulfuros así formados precipitan preferentemente en la solución de lavado, mediante lo que las impurezas de sulfuro se eliminan del gas. El gas purificado así obtenido se separa de la solución acuosa.

Preferentemente, una parte significativa de las impurezas de sulfuro de hidrógeno contenidas en el gas se unen en compuestos de sulfuros de metales de transición prácticamente insolubles (es decir, poco solubles).

También se pueden disolver y hacer reaccionar otros componentes del gas que se va a tratar, tales como CO_2 , NH_3 .

El pH del sistema de iones tiene que estar dentro de un intervalo específico dependiendo del ion metálico usado. Por tomar un ejemplo, para el cobre, es decir, Cu^{2+} , el pH debe estar aproximadamente en el intervalo de 1 a 5,2 para evitar la precipitación de otros componentes además del CuS , tales como CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dependiendo de la concentración de solución acuosa de CuSO_4 y la composición del gas, y la presión y temperatura totales.

Además, el H_2S precipita del líquido en forma de sulfuros con iones metálicos. Debido a que la solubilidad de los sulfuros metálicos es muy baja, se pueden usar concentraciones pobres de iones metálicos y seguir lográndose una precipitación eficaz.

Mediante el método, se retira una parte significativa del sulfuro de hidrógeno del gas. En particular, al menos el 95 %, preferentemente al menos el 98 %, ventajosamente al menos el 99,5 %, del sulfuro de hidrógeno se elimina del gas. La concentración de sulfuro de hidrógeno del gas purificado es, en general, inferior a aproximadamente 500 ppb, en particular inferior a aproximadamente 250 ppb en volumen. En una realización, la concentración de sulfuro de hidrógeno del gas purificado es inferior a aproximadamente 100 ppb.

En general, el gas se pone en contacto con la solución de lavado a una temperatura en el intervalo de 10 y 80 °C y a una presión en el intervalo de 100 a 5.000 kPa (1 a 50 bar) (presión absoluta). Por lo tanto, el lavado puede llevarse a cabo a temperatura y presión ambiente (20 a 25 °C y 100 kPa [1 bar] (a)), aunque es igualmente posible hacer funcionar la presente tecnología a temperaturas más bajas (de 10 a < 20 °C) y a temperaturas elevadas (> 25 a 80 °C). La presión puede ser superior a 100 kPa (1 bar) (a), por ejemplo, de aproximadamente 150 kPa a aproximadamente 5.000 kPa (de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 50 bar) (a).

Hay varias opciones para la puesta en contacto del gas con el líquido de lavado/medio de absorción.

En una primera realización preferida, la puesta en contacto del gas con el medio de absorción tiene lugar mediante la pulverización o atomización del medio de absorción en el gas. Preferentemente, la puesta en contacto del gas con el medio de absorción tiene lugar en la superficie de contacto entre el gas y las gotitas del medio de absorción.

En dicha realización, la etapa de puesta en contacto del gas que se va a purificar con la solución de lavado comprende pulverizar gotitas de la solución de lavado en el gas, mantenido en fase gaseosa, y la precipitación del compuesto de azufre absorbido en forma de sulfuro de metal sólido en las gotitas de la solución de lavado.

La solución de lavado puede ponerse en contacto con el gas en una cámara de pulverización que tenga un eje central esencialmente vertical, siendo dicho gas suministrado a la cámara de pulverización con el fin de que avance en la dirección del eje central de la cámara de pulverización y siendo la solución de lavado suministrada a través de boquillas de pulverización dispuestas como una o más zonas de pulverización en serie a lo largo del eje central a diferentes alturas en la cámara de pulverización.

Además, en una realización práctica, el gas se suministra a la cámara de pulverización a través de distribuidores de gas dispuestos debajo de la zona de pulverización más baja, y el sulfuro de metal se retira del reactor junto con el líquido de lavado usado a través de una salida dispuesta en la parte inferior de la cámara.

En una segunda realización preferida, el gas que se va a purificar se burbujea en un tanque agitado que contiene la solución de absorción.

En una tercera realización, se pueden usar torres de absorción con placas y/o relleno en una operación a contracorriente. El tipo de equipo detallado depende de la concentración de iones metálicos en la solución, y de la cantidad y del contenido de impurezas del gas.

En general, la solución de lavado contiene menos de 1500 ppm en peso como metal, preferentemente menos de 1.000 ppm en peso, en particular de aproximadamente 10 a aproximadamente 450 ppm en peso, de una sal de cobre, ventajosamente sulfato de cobre.

En algunas realizaciones, el lavado se realiza en varias etapas, en las que la concentración del líquido de lavado puede ser igual o diferente. En una realización particular, se emplean líquidos de lavado que tienen 2 o más concentraciones diferentes. Así pues, en una primera etapa, el gas de entrada se pone en contacto con un líquido de lavado que contiene menos de una cantidad estequiométrica de iones metálicos con respecto a los compuestos de sulfuros presentes y, en una segunda etapa del proceso, el gas tratado se pone en contacto con un líquido de lavado que contiene un exceso de iones metálicos con respecto a los compuestos de sulfuros presentes en el gas.

En la realización, el lavado se lleva a cabo preferentemente de manera que el gas que se va a purificar se encuentre primero con una solución que tenga una primera concentración de iones Cu^{2+} , mientras que, en el último punto de contacto entre el gas y la solución de lavado, la solución de lavado tenga una segunda concentración de iones Cu^{2+} , siendo dicha segunda concentración al menos 2 veces, preferentemente al menos 5 veces superior, en particular 10 veces superior a la primera concentración.

Se puede usar un gas rico en hidrógeno purificado, potencialmente combinado con el suministro nuevo, para el hidrotratamiento de materia prima de triglicéridos, en particular, en un proceso de hidrotratamiento en una etapa de hidrotratamiento y la isomerización en una etapa de isomerización de un suministro de aceites biológicos, grasas naturales y sus productos de procesamiento, tales como ácidos grasos libres y estearina o combinaciones de los mismos.

Los siguientes ejemplos se dan solamente con fines ilustrativos.

Apartado experimental

Equipo

En los siguientes experimentos, se empleó un equipo de laboratorio establecido en el que se hizo pasar el gas que se iba a purificar desde un recipiente a presión a través de un regulador de la presión y un medidor de flujo másico, y luego se burbujeó en una botella de vidrio cerca del fondo. Se agitó la solución de la botella con un agitador magnético para mejorar la transferencia de masa entre el gas y la fase líquida. Cuando las burbujas de gas se elevaron desde la solución, se generó una ligera sobrepresión en la botella que obligó al gas a entrar en el tubo de salida. El tubo se dotó de una boquilla a la que se conectó un tubo Dräger selectivo del H_2S . Después del tubo Dräger, el gas entró en un medidor de gas de tipo tambor de Ritter, y, desde allí, se condujo a la ventilación. Era posible evitar el tubo Dräger girando adecuadamente las válvulas del sistema de tubos.

Se calibró el medidor de flujo másico para el CO_2 en los Ejemplos 1 y 2, en los que se usaron 100 ppm en volumen

de H₂S en CO₂. En los Ejemplos 3 y 4, se usó el mismo medidor de flujo másico sin nueva calibración, de modo que el medidor de flujo másico solo se usó para el ajuste del valor de flujo, y los resultados se calculan basándose en el medidor de gas de tipo tambor de Ritter que se instaló como último equipo antes de que el gas entrara en la ventilación.

5 En los Ejemplos 3 y 4, no de acuerdo con la presente invención, el gas procedía de una bomba especial de muestras de gas de 3,8 litros de volumen (1 galón), encargada solo para estos ensayos. El gas usado se tomó de una corriente de hidrógeno de un proceso industrial tratando las grasas naturales por hidroxigenación.

10 Solo se analizó el contenido de H₂S del gas procedente de la botella de absorción, debido a que el resto de gases no se disolvieron en la solución de CuSO₄. Normalmente, se usan tubos Dräger para bombear un cierto volumen de gas a través del tubo, y que el cambio de color en el tubo indique el contenido de H₂S del gas. En los presentes experimentos, el gas pasó a través del tubo Dräger durante un cierto tiempo, y se registró la indicación del medidor de gas de tipo tambor de Ritter.

15 El pH de la solución se midió antes y después del experimento. El CuS sólido precipitado no se analizó en estos ensayos.

20 Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura de laboratorio; no se usó calentamiento ni enfriamiento. La temperatura era aproximadamente de entre 20 y 25 °C.

Materiales

25 Se preparó una solución de CuSO₄ usando CuSO₄·5H₂O y agua de intercambio iónico. En primer lugar, se preparó una solución del 15 % en masa y todas las soluciones usadas se diluyeron después a partir de la misma.

Las concentraciones empleadas fueron del 0,005 % en masa de CuSO₄, del 0,01 % en masa de CuSO₄, del 0,05 % en masa de CuSO₄ y del 0,1 % en masa de CuSO₄.

30 El gas en los Ejemplos 1 y 2 fue suministrado por AGA. Contenía 100 ppm en volumen de H₂S en CO₂. Este recipiente a presión entregado tenía inicialmente una presión superior, pero se redujo a 1.000 kPa (10 bar) (abs.) usando un regulador de presión. A continuación, se hizo pasar este gas a través de un medidor de flujo másico, que fue calibrado para el CO₂.

35 En los Ejemplos 3 y 4, se obtuvo gas de una corriente de hidrógeno de un proceso de hidroxigenación de grasas naturales usando una bomba de muestras de gas de 3,8 litros (1 galón). El análisis de este gas se obtuvo desde el analizador de proceso en línea de la corriente de gas.

Ejemplo 1

40 El ensayo se llevó a cabo usando los siguientes materiales:

Gas: AGA, 100 ppm en volumen de H₂S en CO₂.

Presión de salida de la botella de gas regulada a 1.000 kPa (10 bar) (abs.).

45 Flujo de gas ajustado con el medidor de flujo másico: 10 litros/hora.

Solución de CuSO₄: CuSO₄ al 0,01 % en masa en agua intercambiada con iones, pH 5, tubos Dräger de 250 ml: intervalo de 5 a 60 ppm en volumen de H₂S (1 litro de gas usado en el análisis).

50 El pH de la solución de CuSO₄ preparada se midió usando un papel indicador del pH. A continuación, se dispusieron 250 ml de esta solución de CuSO₄ al 0,01 % en masa en la botella de absorción. Se añadió la varilla agitadora magnética a la botella y se cerró. Todos los conductos de gas fueron revisados y se abrieron las válvulas correctas.

55 Se ajustó el medidor de flujo másico a 10 litros/hora. El regulador de presión de la botella de gas se ajustó a 1.000 kPa (10 bar) (abs.). A continuación, se inició el flujo de gas. Se registraron la indicación del medidor de gas de tipo tambor de Ritter y el tiempo.

60 A continuación, se usaron tubos Dräger para el intervalo de 5 a 60 ppm en volumen de H₂S. Cuando se inició el flujo de gas a través del tubo Dräger, se registraron el tiempo y la indicación del medidor de gas de tipo tambor de Ritter. Cuando había pasado un volumen adecuado de gas a través del tubo Dräger, se dirigió el flujo de gas a través de la derivación abriendo y cerrando las válvulas. Una vez más, en ese momento, se registraron el tiempo y la indicación del medidor de gas de tipo tambor de Ritter, además de la lectura del tubo Dräger. Entonces, se cambió el tubo Dräger a uno nuevo y se repitió la medición del contenido de H₂S. El experimento continuó hasta el momento en que la medición del tubo Dräger indicó que el contenido de H₂S era el mismo que en el suministro de la botella de absorción. Esto también significa que todos los iones de cobre (II) se han agotado de la solución.

65 Se midieron los valores de ppm en volumen de H₂S del gas de salida de la botella de absorción de CuSO₄.

El pH de la solución era de 5 tras el ensayo.

Tabla 1. Resultados del lavado con sulfato de cobre del gas de laboratorio

Tiempo	Ritter, litros	Dräger en uso	Flujo de gas a través del tubo Dräger, litros	Indicación del tubo Dräger, ppm en volumen	Contenido de H ₂ S del gas, ppm en volumen	Notas
9:13	Flujo de entrada de gas					
9:20	355.033,45					
9:22	355.033,80	Inicio				
9:27	355.034,40	Detención	0,60	3	5	Pequeñas partículas
9:39	355.036,45	Inicio				
9:41	355.036,65	Detención	0,20	1	5	Más partículas
10:02	355.040,20	Inicio				
10:06	355.040,70	Detención	0,50	3	6	
10:26	355.044,20	Inicio				
10:30	355.044,70	Detención	0,50	3	6	
11:36	355.055,80	Inicio				
11:40	355.056,40	Detención	0,60	10	16,7	
12:32	355.065,20	Inicio				
12:36	355.065,80	Detención	0,60	12	20	
13:11	355.071,70	Inicio				
13:14	355.072,20	Detención	0,50	20	40	
14:26	355.084,30	Inicio				
14:29	355.084,82	Detención	0,52	50	96	
14:53	355.088,80	Inicio				
14:56	355.089,30	Detención	0,50	50	100	
14:57	Flujo de salida de gas					

5 Los resultados también se muestran gráficamente en la Figura 1.

A partir de los restos, se puede calcular que 250 ml de solución de CuSO₄ al 0,01 % en masa contienen $156,6 \times 10^{-6}$ moles de Cu. Esta es la cantidad máxima de moles de H₂S que se pueden retirar del gas en forma de CuS sólido. El cálculo del resto da que el gas procesado contenía un total de $249,0 \times 10^{-6}$ moles de H₂S. El cálculo del resto muestra que, en este caso, el 67,2 % es la cantidad máxima de H₂S que se podría haber retirado.

El resultado real se puede ver en la Figura 1 como la superficie de H₂S capturado. La integración de las superficies capturadas y no capturadas usando aproximación trapezoidal entre los puntos da como resultado que el 68,7 % de H₂S ha sido capturado. Este resultado es razonablemente exacto, teniendo en cuenta que los análisis se llevaron a cabo usando tubos Dräger. Esto significa que prácticamente todos los iones cobre de la solución se han agotado y precipitado en forma de CuS.

Ejemplo 2

20 El ensayo se llevó a cabo usando los siguientes materiales:

Gas: AGA, 100 ppm en volumen de H₂S en CO₂.

Presión de salida del frasco del gas regulada a 1.000 kPa (10 bar) (abs.).

Flujo de gas ajustado con el medidor de flujo másico: 10 litros/hora.

Solución de CuSO₄: CuSO₄ al 0,1 % en masa en agua intercambiada con iones, pH 5, 250 ml:

Tubos Dräger: intervalo de 5 a 60 ppm en volumen de H₂S (1 litro de gas usado en el análisis).

5

El burbujeo prosiguió durante la noche. El pH medido al final del experimento era de 2, mostrando que se había producido la formación de ácido sulfúrico en la solución, es decir, los iones de cobre de la solución de sulfato del cobre (II) se habían reemplazado por iones H₃O⁺ formados a partir del agua y del hidrógeno del sulfuro de hidrógeno. Los iones de cobre (II) se han combinado con iones S²⁻ para formar CuS prácticamente insoluble que han precipitado fuera de la solución.

10

Se determinaron los valores de ppm en volumen de H₂S del gas de salida de la botella de absorción de CuSO₄.

Tabla 2. Resultados del lavado con sulfato de cobre del gas de laboratorio

Tiempo	Ritter, litros	Dräger en uso	Flujo de gas a través del tubo Dräger, litros	Indicación del tubo Dräger, ppm en volumen	Contenido de H ₂ S del gas, ppm en volumen	Notas
7:45	Flujo de gas de entrada					
7:53	355.096,85					
7:56	355.097,20	Inicio				
8:00	355.097,70	Detención	0,50	0	0	Pequeñas partículas negras
8:28	355.102,40	Inicio				
8:32	355.102,90	Detención	0,50	1	2	
9:32	355.113,20	Inicio				
9:36	355.113,70	Detención	0,50	1	2	Más partículas
10:27	355.122,40	Inicio				
10:31	355.139,90	Detención	0,50	1	2	
12:05	355.138,90	Inicio				
12:09	355.139,40	Detención	0,50	1	2	
15:21	355.171,70	Inicio				
15:24	355.172,20	Detención	0,50	3	6	
1-3-2012/ 2-3-2012	El burbujeo prosigue durante la noche.					
8:22	355.344,30	Inicio				
8:25	355.344,80	Detención	0,50	6	12	Mucho precipitado negro
11:57	355.380,90	Inicio				
12:01	355.381,40	Detención	0,50	8	16	
13:17	355.394,40	Inicio				
13:20	355.394,90	Detención	0,50	11	22	
14:55	355.411,00	Inicio				

14:58	355.411,50	Detención	0,50	11	22	
14:59	Flujo de gas de salida					

Los resultados también se muestran gráficamente en la Figura 2.

5 A partir de los restos, se puede calcular que 250 ml de solución de CuSO_4 al 0,10 % en masa contienen $1,566 \times 10^{-3}$ moles de Cu. Esta es la cantidad máxima de moles de H_2S que se pueden retirar del gas en forma de CuS sólido. El cálculo del resto de flujo de gas da que el gas procesado contenía un total de $1,404 \times 10^{-3}$ moles de H_2S . Esto significa que no todos los iones cobre de la solución se han agotado y precipitado en forma de CuS . El cálculo del resto muestra que, en este caso, 1,116 era la proporción molar de iones Cu^{2+} con respecto al H_2S en el suministro totalmente procesado. Por lo tanto, podría haber sido posible continuar con el ensayo y retirar más sulfuro de hidrógeno del gas.

15 El H_2S realmente capturado aparecerá en la Figura 2 como la superficie sobre la curva. La integración de las superficies capturadas y no capturadas usando aproximación trapezoidal entre los puntos da como resultado que se ha capturado el 90,7 % de H_2S suministrado a través de la solución de CuSO_4 .

20 De nuevo, este experimento se llevó a cabo como una etapa mixta. Si las burbujas de gas hubieran sido menores, por ejemplo, usando un sinterizado en el suministro de gas a la botella, la transferencia de masa habría sido mejor, y el porcentaje de H_2S capturado habría sido mayor. Debido a la posible obstrucción de los poros del sinterizado con CuS sólido, no se usó el sinterizado. También, se puede concluir que, mediante el diseño adecuado de un absorbente a contracorriente de múltiples etapas continuo, el gas limpiado contendría H_2S en el nivel de las ppm o por debajo de las ppm.

Ejemplo 3 (no de acuerdo con la presente invención)

25 El equipo usado fue el mismo que en los Ejemplos 1 y 2. En el presente ejemplo y en el Ejemplo 4 que se presenta a continuación, el gas suministrado fue proporcionado por una bomba especial de muestra de 3,8 litros (1 galón) rellena a 2.000 kPa (20 bares) en el proceso y conectada al conducto de gas de suministro en el laboratorio. El ensayo se llevó a cabo usando los siguientes materiales:

30 Gas: Gas de una corriente de hidrógeno del análisis de un proceso de hidrodesoxigenación de grasas naturales dado en la Tabla 3. La muestra de gas particular se ha tomado en la bomba especial de muestra de 3,8 litros (1 galón).

35 **Tabla 3. Análisis del gas de una corriente de hidrógeno de un proceso de hidrodesoxigenación de grasas naturales**

Componente	Concentración, % en moles
Hidrógeno	93,3
Monóxido de carbono	0,41
Dióxido de carbono	1,73
Sulfuro de hidrógeno	<0,1
Metano	1
Etano	0,2
Propano	3,2
C2+C3	3,4
C4 Total	0,1
	Concentración, ppm
Amoníaco	<2

Presión de salida de la bomba de muestras de gas regulada a 500 kPa (5 bar) (abs.).

Flujo de gas ajustado con el medidor de flujo másico: 10 litros/hora.

40 Solución de CuSO_4 : CuSO_4 al 0,005 % en masa en agua intercambiada con iones, pH 5, tubos Dräger de 250 ml: intervalo de 5 a 60 ppm en volumen de H_2S (1 litro de gas usado en el análisis).

La bomba de muestras de gas cargada se mantuvo en un compartimento termoestable (+20 °C), en el exterior, para

garantizar incluso la calidad del gas de suministro (sin condensación de los componentes pesados) durante los experimentos.

El pH de la solución tras el ensayo era de 5. El valor de pH no cambió en este ensayo. Se determinaron los valores en ppm en volumen del H₂S del gas de salida de la botella de absorción de CuSO₄.

Los resultados del lavado con sulfato de cobre se dan en la Tabla 4.

Tabla 4. Resultados del lavado con sulfato de cobre del gas industrial

Tiempo	Ritter, litros	Dräger en uso	Flujo de gas a través del tubo Dräger, litros	Indicación del tubo Dräger, ppm en volumen	Contenido de H ₂ S del gas, ppm en volumen	Notas
9:37	Flujo de gas de entrada					
9:40	355415,66					
9:44	355416,55	Inicio				
9:47	355417,05	Detención	0,50	28	56	Solución marrón clara
9:57	355419,10	Inicio				
9:58	355419,40	Detención	0,30	46	153	Solución marrón clara, sin precipitado
10:07	355421,40	Inicio				
10:08	355421,60	Detención	0,20	51	255	
10:19	355423,90	Inicio				
10:20	355423,95	Detención	0,05	200	400	Se usó un tubo Dräger de 10-200 ppm de H ₂ S en 0,1 litros de gas
10:32	355426,45	Inicio				
10:33	355426,60	Detención	0,15	61	407	
10:44	355429,10	Inicio				
10:45	355429,20	Detención	0,10	45	450	
10:48	355430,00	Flujo de gas de salida				

10

La Figura 3 muestra los mismos resultados de forma gráfica.

A partir de los restos, se puede calcular que 250 ml de solución de CuSO₄ al 0,005 % en masa contienen $78,3 \times 10^{-6}$ moles de Cu. Esta es la cantidad máxima de moles de H₂S que se pueden retirar del gas en forma de CuS sólido. El cálculo del resto da que el gas procesado contenía un total de $127,3 \times 10^{-6}$ moles de H₂S. Esto significa que todos los iones cobre de la solución se podrían haber agotado y precipitado en forma de CuS, pero no era el caso. El ensayo era demasiado corto para usar todos los iones Cu²⁺ de la solución, debido a las posibles limitaciones de transferencia de masa.

15

El cálculo del resto muestra que, en este caso, 0,615 era la proporción molar de iones Cu²⁺ con respecto al H₂S en el suministro totalmente procesado.

20

El H₂S realmente capturado se puede ver en la Figura 3 como la superficie sobre la curva. La integración de las superficies capturadas y no capturadas usando aproximación trapezoidal entre los puntos da como resultado que se ha capturado el 33,0 % de H₂S suministrado a través de la solución de CuSO₄.

25

Ejemplo 4 (no de acuerdo con la presente invención)

En este ensayo, también se usó el mismo equipo que se usó anteriormente en el Ejemplo 3. Como se ha señalado, en los Ejemplos 3 y 4, el gas suministrado fue proporcionado por una bomba especial de muestra de 3,8 litros (1 galón) rellena a 2.000 kPa (20 bares) en el proceso y conectada al conducto de gas de suministro en el laboratorio. La bomba de muestra se llenó de nuevo en el proceso después del ensayo del Ejemplo 3.

El ensayo se llevó a cabo usando los siguientes materiales:

- 10 Gas: Gas de una corriente de hidrógeno del análisis de un proceso de hidrodeshidrogenación de grasas naturales dado en la Tabla 3. El gas se tomó en la bomba especial de muestra de 3,8 litros (1 galón).
Presión de salida de la bomba de muestras de gas regulada a 500 kPa (5 bar) (abs.).
Flujo de gas ajustado con el medidor de flujo másico: 10 litros/hora.
- 15 Solución de CuSO₄: CuSO₄ al 0,05 % en masa en agua intercambiada con iones, pH 5, tubos Dräger de 250 ml: intervalo de 5 a 60 ppm en volumen de H₂S (1 litro de gas usado en el análisis).

Los resultados del lavado con sulfato de cobre se dan en la Tabla 5. Los valores de H₂S en ppm en volumen se determinaron a partir del gas de salida de la botella de absorción de CuSO₄.

- 20 El pH de la solución tras el ensayo fue de 3. Esto indica que el ácido sulfúrico se ha formado en la solución.

Durante el ensayo, la bomba de suministro se agota y, por lo tanto, el fin de este ensayo no es fiable.

Tabla 5. Resultados del lavado con sulfato de cobre con la corriente de gas industrial

Tiempo	Ritter, litros	Dräger en uso	Flujo de gas a través del tubo Dräger, litros	Indicación del tubo Dräger, ppm en volumen	Contenido de H ₂ S del gas, ppm en volumen	Notas
9:57	Flujo de gas de entrada					
10:00	355483,60					
10:03	355484,10	Inicio				
10:06	355.484,60	Detención	0,50	1	2	Solución un poco pardusca
10:12	355.486,10	Inicio				
10:15	355.486,60	Detención	0,50	5	10	Precipitado visible
10:23	355.488,40	Inicio				
10:26	355.488,90	Detención	0,50	6	12	Más precipitado
10:36	355.491,10	Inicio				
10:39	355.491,60	Detención	0,50	11	22	Mucho precipitado
10:52	355.494,60	Inicio				
10:55	355.495,10	Detención	0,50	13	26	
11:22	355.500,80	Inicio				
11:25	355.495,30	Detención	0,50	19	38	
12:08	355.510,50	Inicio				
12:11	355.511,00	Detención	0,50	30	60	
12:48	355518,90	Inicio				
12:51	355.519,40	Detención	0,50	40	80	
13:07	355.522,90	Inicio				

13:09	355.523,40	Detención	0,50	48	96	
14:06	355.535,50	Inicio				
14:08	355.535,70	Detención	0,20	60	300	
15:08	355.548,40	Inicio				
15:09	355.548,55	Detención	0,15	55	367	
15:32	355.553,60	Inicio				
15:33	355.553,75	Detención	0,15	62	413	
15:55	355.558,65	Inicio				
15:56	355.558,80	Detención	0,15	61	407	
16:07	355.560,95	Inicio				
16:09	355.561,05	Detención	0,10	38	380	Bomba de suministro prácticamente vacía
16:10	355.561,09	Flujo de gas de salida				Bomba de suministro vacía

Los mismos resultados se muestran gráficamente en la Figura 4.

5 Como la bomba de suministro se queda casi vacía, los resultados solo se tratan para el punto temporal de las 15:33. Se rechaza el resto de los datos.

10 A partir de los restos, se puede calcular que 250 ml de solución de CuSO_4 al 0,050 % en masa contienen $0,783 \times 10^{-3}$ moles de Cu. Esta es la cantidad máxima de moles de H_2S que se pueden retirar del gas en forma de CuS sólido. El cálculo del resto de flujo de gas da que el gas procesado contenía un total de $0,62 \times 10^{-3}$ moles de H_2S . El cálculo del resto muestra que, en este caso, 1,26 era la proporción molar de iones Cu^{2+} con respecto al H_2S en el suministro totalmente procesado. El H_2S realmente capturado se puede ver en la Figura como la superficie sobre la curva. La integración de las superficies capturadas y no capturadas usando aproximación trapezoidal entre los puntos da como resultado que se ha capturado el 76,4 % de H_2S suministrado a través de la solución de CuSO_4 .

15 Conclusiones

20 Los Ejemplos 1 y 2 usaron una mezcla de 100 ppm en volumen de H_2S en CO_2 . Los Ejemplos 3 y 4 (no de acuerdo con la presente invención) usaron un gas de proceso a partir de una corriente de hidrógeno de un proceso de hidrodesoxigenación de grasas naturales. Este gas contenía aproximadamente 560 ppm en volumen de H_2S en una mezcla de hidrógeno (93,3 % en volumen), monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, etano, propano y algunos butanos. Ambos gases se sometieron a presión casi atmosférica para burbujear a través soluciones de CuSO_4 diluidas. El sulfuro de hidrógeno se disolvió en la fase acuosa y, a continuación, tras la ionización a iones sulfuro, se combinó con iones Cu^{2+} para formar CuS prácticamente insoluble que precipitó de la solución. La precipitación del CuS sucede de forma casi idéntica con los dos gases de suministro. Como resultado adicional de la precipitación del CuS , se forma solución acuosa de ácido sulfúrico, y la solución se vuelve más ácida durante los ensayos, en especial, cuando la concentración de CuSO_4 era del 0,1 % en masa y 0,05 % en masa.

30 Los ensayos muestran claramente que, incluso a concentraciones muy diluidas de iones Cu^{2+} , el sulfuro de hidrógeno se puede retirar del gas poniendo el gas en contacto con la solución acuosa que contiene iones Cu^{2+} . Otros gases, que han estado presentes en estos ensayos, no interfieren.

35 Todos los ensayos se realizaron en el modo semi-discontinuo, de modo que primero se preparó la solución de CuSO_4 y después se burbujearon los gases a través de la misma, mientras que se mezclaba la botella. Esto ha demostrado que el concepto del proceso es una solución que funciona.

40 En la práctica, el lavado con sulfuro de hidrógeno se debe diseñar para que funcione en un dispositivo de contacto de múltiples etapas a contracorriente continuo, como una columna de absorción. Allí, el gas que entró en el equipo se encontró primero con la solución en la que quedaban pocos iones Cu^{2+} y algunos formaron CuS sólido. El último punto de contacto del gas (solo quedaba poco sulfuro de hidrógeno) del equipo será entonces con una solución que contendrá la concentración más alta de iones Cu^{2+} y nada de CuS . El equipo se puede diseñar de manera que se recicle la solución de absorción. Debido a que la solución se acidifica, disolverá con el ácido sulfúrico el CuO que se

ES 2 661 830 T3

ha añadido a la solución, dando nuevos iones Cu^{2+} . Mediante el diseño adecuado de los equipos, es evidente, basándose en estos ensayos, que el gas se puede limpiar de sulfuro de hidrógeno hasta el nivel de las ppm o inferior a las ppm.

5

REIVINDICACIONES

1. Un método de purificación de una corriente de gas derivada de un proceso en el que una materia prima que contiene glicérido se convierte en parafinas de hidrocarburos mediante hidrogenación, hidrodeshidrogenación y/o hidrocrackeo de ácidos grasos, sus ésteres y glicéridos, incluyendo mono-, di- y triglicéridos, en donde las reacciones de descarboxilación y descarbonilación, o las combinaciones de las mismas, se producen como reacciones secundarias, se somete dicha corriente de gas que contiene un mínimo del 75 % en volumen de hidrógeno, y dióxido de carbono y al menos un compuesto de sulfuro como impureza al lavado con aminas, se recupera del lavado con aminas una corriente de gas que es rica en óxidos de carbono que contienen un mínimo del 75 % en volumen de dióxido de carbono como componente principal y al menos un compuesto de sulfuro como impureza, se somete dicha corriente que es rica en dióxido de carbono a las etapas de:
- poner en contacto el gas con una solución de lavado acuosa ácida de iones de metales de transición;
 - unir una parte de los compuestos de sulfuros contenidos en el gas en los compuestos de sulfuros de metales de transición insolubles; y
 - separar los compuestos de sulfuros metálicos formados con la solución de lavado del gas, para obtener el gas purificado,
- en el que la eliminación del sulfuro de los gases se lleva a cabo mediante el lavado efectuado en un proceso de múltiples etapas, en donde el lavado se lleva a cabo de manera que el gas que se va a purificar se encontrará primero con una solución que tendrá una primera concentración de iones metálicos mientras que, en el último punto de contacto entre el gas y la solución de lavado, la solución de lavado tendrá una segunda concentración de iones metálicos, siendo dicha segunda concentración al menos 2 veces superior a la primera concentración, comprendiendo los iones de metales de transición iones de cobre, y la solución de lavado acuosa ácida que comprende menos de 1.500 ppm en peso de iones cobre como metal, se prepara haciendo reaccionar CuO en polvo con una solución de H₂SO₄ y agua.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el gas contiene al menos 0,1 ppm en volumen de compuestos de sulfuros, en particular, aproximadamente de 1 ppm en volumen al 1 % en volumen, preferentemente de aproximadamente 3 a 5.000 ppm en volumen, de compuestos de sulfuros.
3. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que los compuestos de sulfuros se seleccionan del grupo de sulfuro de hidrógeno, sulfuro de carbonilo y sulfuros orgánicos.
4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el gas es gas rico en dióxido de carbono que contiene al menos el 80 % en volumen y hasta el 99 % en volumen de dióxido de carbono.
5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución de lavado comprende además iones metálicos derivados de metales de transición seleccionados del grupo de cinc, hierro y cobalto y mezclas de los mismos, en particular, de cinc y hierro y mezclas de los mismos, preferentemente los iones metálicos de la solución de lavado comprenden iones de metales bivalentes de cobre, cinc y hierro y mezclas de los mismos.
6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución de lavado acuosa tiene preferentemente un pH de 1 a 6,5, en particular de 1,5 a 5,5.
7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la proporción molar del ion metálico con respecto a los compuestos de sulfuros del gas que se va a purificar está en exceso de 1, preferentemente de 1,4 a 6, en particular de 1,5 a 5,5, ventajosamente de 2 a 4,5.
8. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución de lavado contiene menos de 1.000 ppm en peso como metal, en particular de 10 a 450 ppm en peso, de una sal metálica, tal como una sal de cobre, ventajosamente sulfato de cobre.
9. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que una parte del sulfuro de hidrógeno se retira del gas, en particular, al menos el 95 %, preferentemente al menos el 98 %, ventajosamente al menos el 99,5 %, del sulfuro de hidrógeno se retira del gas.
10. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que, en una primera etapa, se pone en contacto el gas de entrada con un líquido de lavado que contiene menos de una cantidad estequiométrica de iones metálicos con respecto a los compuestos de sulfuros presentes y, en una segunda etapa del proceso, el gas tratado se pone en contacto con un líquido de lavado que contiene un exceso de iones metálicos con respecto a los compuestos de sulfuros presentes en el gas.

11. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha segunda concentración es al menos 5 veces mayor, en particular, 10 veces mayor que la primera concentración.

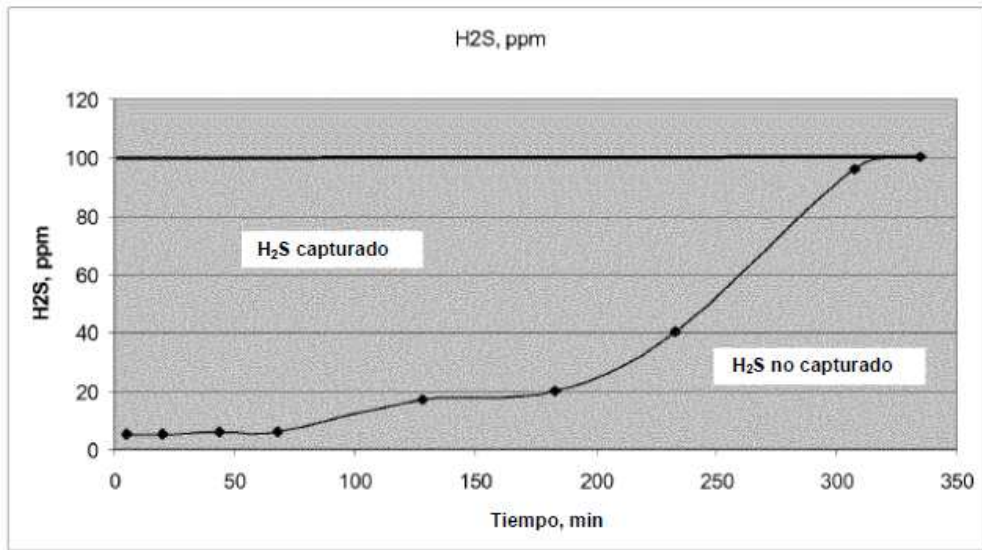


Fig. 1

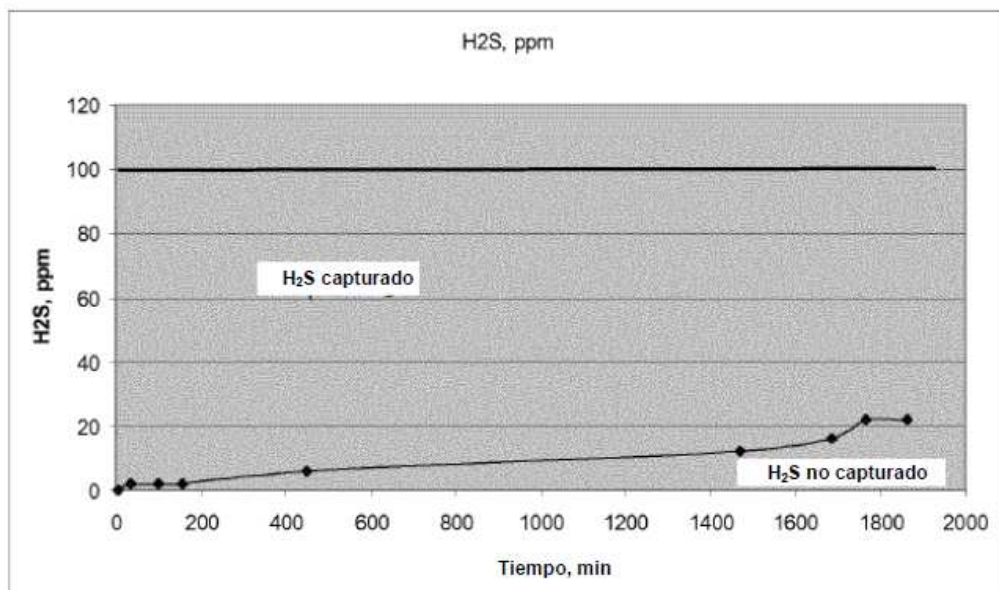


Fig. 2

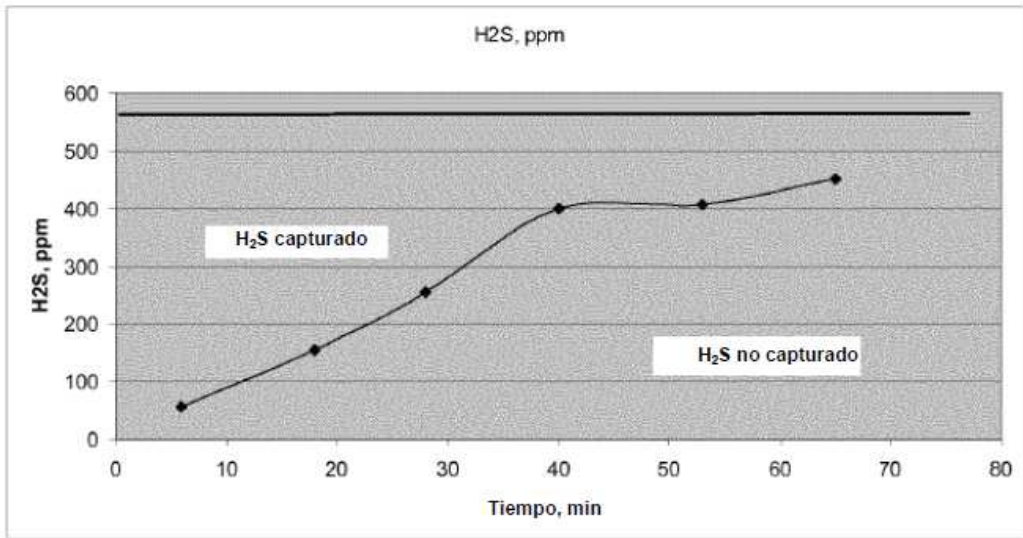


Fig. 3

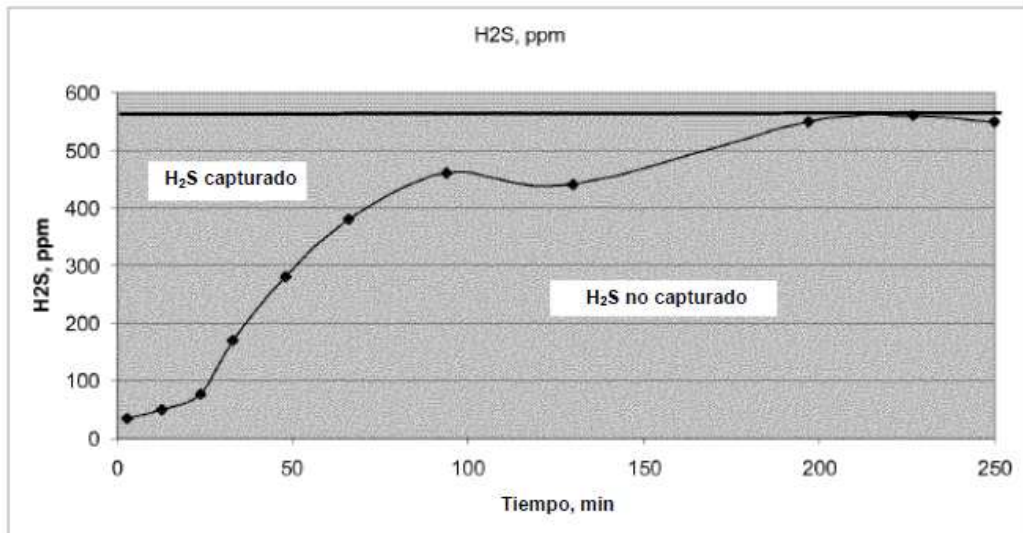


Fig. 4