

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 666 417**

51 Int. Cl.:

B01D 53/52 (2006.01)

C10K 1/00 (2006.01)

C10G 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2011** **E 11179453 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.03.2018** **EP 2564918**

54 Título: **Método de lavado de gas en dos etapas aplicando precipitación de sulfuro y absorción alcalina**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.05.2018

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

72 Inventor/es:
WAHLSTRÖM, JAN;
AITTAMAA, JUHANI;
EILOS, ISTO;
KESKINEN, KARI I.;
KOSKINEN, JUKKA;
TIITTA, MARJA y
VUORI, HELI

74 Agente/Representante:
VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 666 417 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 aplicando precipitación de sulfuro y absorción alcalina

5 **Campo técnico**

La presente descripción se refiere al campo de la producción de hidrocarburos por gasificación de material carbonoso. Proporciona un método de lavado de gases en dos etapas como parte del proceso de refinación de gas de síntesis. Más específicamente, describe un método para la eliminación de sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono del gas de síntesis producido por gasificación. Introduce el uso de nuevas combinaciones de estrategias de lavado para esta aplicación que implica la absorción por reacciones químicas. Como aplicación específica, este proceso se utiliza como parte del proceso de biomasa a líquido (BAL).

15 **Antecedentes**

En la producción de composiciones de hidrocarburos, la gasificación de material carbonoso se puede utilizar como la etapa inicial. El gas de síntesis así obtenido se puede convertir en hidrocarburos o derivados de los mismos, mediante una reacción de síntesis. Las reacciones generales son conocidas en el campo. Especialmente, al gasificar biomasa, la materia prima comprende, y produce como reacciones secundarias, impurezas antes infrecuentes en el campo. Para optimizar el rendimiento y evitar irregularidades en el proceso de refinamiento, se requieren etapas adicionales del proceso de purificación.

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

Durante la gasificación, el azufre y sus derivados originados en la biomasa se convierten principalmente en sulfuro de hidrógeno (H_2S) y sulfuro de carbonilo (COS). En comparación con la gasificación del carbón, la materia prima de biomasa gasificante produce niveles muy bajos de sulfídico, niveles relativamente bajos de nítrico y niveles bajos de impurezas de cenizas. El nivel de dióxido de carbono habitualmente es más alto que en la gasificación de carbón. Estos niveles de impurezas aún son perjudiciales para un 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 adelante en el refinado del gas de síntesis. Por otro lado, el papel del dióxido de carbono en las reacciones posteriores es básicamente como un inerte. La razón para eliminar el CO_2 se relaciona con la optimización de las corrientes y la disminución de los volúmenes de los flujos de reciclaje y el equipo. Las estrategias conocidas de la gasificación del carbón no son fácilmente aplicables.

Juntos, el dióxido de carbono, el sulfuro de hidrógeno y el sulfuro de carbonilo se conocen como gas ácido ya que se disuelven en agua formando ácidos. Uno de los medios más comunes para la purificación de gases es la absorción, que se ha utilizado para la eliminación de gases ácidos de los gases naturales y de síntesis. Al purificar gas de síntesis originado en biomasa, la absorción con un disolvente líquido ha demostrado ser más eficiente que la absorción sólida. Para la absorción física, son comunes los disolventes orgánicos a bajas temperaturas y altas presiones. Para la absorción química, se conocen soluciones de sales de arsénico, diversas aminas y carbonatos. En general, el absorbente se regenera aumentando la temperatura y/o liberando la presión.

La técnica anterior describe absorbentes eficaces para eliminar gas ácido usando, por ejemplo, metanol. El metanol requiere bajas temperaturas para ser eficiente y evitar pérdidas absorbentes. Un proceso comercial muy conocido que usa metanol es el proceso de desulfuración comercializado bajo el nombre comercial Rectisol®. El proceso de desulfuración de Rectisol no requiere la 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 y el gas ácido. También muestra capacidad de eliminar no solo el azufre y el CO_2 , sino también muchos componentes traza relevantes (carbonilos, HCN), lo que hace que el lavado Rectisol sea un proceso útil. El gas de síntesis se vuelve a calentar a unos $350\text{ }^{\circ}C$ y se pasa a través de un lecho fijo de sorbente de azufre, como un lecho de protección de ZnO , para reducir aún más 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 describe un dispositivo que proporciona un desarrollo adicional del lavado de metanol multietapa como parte del Ciclo combinado de gasificación integrada, CCGI. Con el dispositivo divulgado, como proceso de varias etapas, esta versión del proceso Rectisol también elimina el CO_2 del gas. Como proceso relacionado con la producción de potencia, los requisitos de pureza son, sin embargo, diferentes de los aplicados en la producción química o de combustible en los que se exige una mayor pureza.

Otro documento de la técnica anterior, el documento 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 componentes característico. La descripción del proceso describe cómo se purifican tanto las corrientes de gas desplazadas como las no desplazadas de los componentes de azufre y CO₂ en el lavado con gas ácido, más específicamente un lavado de metanol criogénico. También se describe un aparato adecuado para el proceso. Ambos componentes de azufre y CO₂ se eliminan juntos, los lavados no proporcionan separación de estos componentes.

Además de la absorción física descrita anteriormente, la absorción química es conocida en la técnica. El gas que contiene grandes volúmenes de sulfuro de hidrógeno puede liberarse de dicho sulfuro de hidrógeno conduciendo primero la corriente de gas en soluciones acuosas que contienen iones de cobre en agua para absorber el sulfuro de hidrógeno y luego oxidar el sulfuro de cobre así formado con aire u oxígeno para producir azufre elemental. El documento de la técnica anterior DE 2304497 describe un medio de absorción acuoso que contiene concentraciones bastante altas de iones de cobre (28,9 g de Cu en 1400 ml de agua) y la absorción del sulfuro de hidrógeno llevada a cabo burbujeando el gas en el medio acuoso.

Otro documento que representa la técnica anterior, EP0986432 B1, describe un método para la eliminación selectiva de sulfuro de hidrógeno de gases que comprenden tanto H₂S como CO₂. Cuando estos componentes estaban presentes en el gas en una relación de CO₂ a H₂S de 2:1, el método eliminó selectivamente el 99 % del H₂S. Sin embargo, cuando dicha relación era de 200:1, la eliminación de H₂S fue del 95 %.

El documento US2889197 describe un proceso de dos etapas para la eliminación tanto de H₂S como de CO₂ a partir de gas sintético. La primera etapa para unir H₂S usa una solución acuosa de amoníaco que contiene una sal, como sulfuro de hierro, que reacciona y da lugar a la precipitación del sulfato de amonio. El amoníaco se usa como aglutinante de H₂S en condiciones expresamente indicadas como alcalinas. Una fuerte motivación para este proceso es la producción de productos secundarios valiosos, es decir, nitrato de amonio. Como segunda etapa, la eliminación de dióxido de carbono del gas sintético en D1 se basa en un lavado con un carbonato que forma sal, por ejemplo carbonato de sodio, nuevamente en presencia de amoníaco.

Todavía hay una necesidad de un método alternativo para la eliminación de los componentes de azufre y el dióxido de carbono del gas de síntesis obtenible por la gasificación de material carbonoso, especialmente al gasificar biomasa. Además, existe la necesidad de eliminar componentes de azufre y dióxido de carbono del gas de síntesis de una manera energéticamente eficiente. También existe la necesidad de un componente de azufre combinado efectivo y la eliminación de dióxido de carbono. Sin embargo, existe una necesidad constante de simplificación, aumento de la efectividad e identificación de posibilidades de sinergismo del proceso general de BAL.

Sumario de la invención

Los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que un método de lavado que comprende dos etapas diferentes de absorción química proporciona un producto de alta pureza con un menor consumo de energía que los métodos de la técnica anterior. Como primer aspecto, se proporciona un método para lavar sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono a partir de un gas obtenible por gasificación de biomasa carbonosa, que comprende:

a. poner en contacto dicho gas con una primera solución absorbente que comprende iones de un metal de transición, dicho metal de transición seleccionado entre cobre, zinc, hierro y cobalto y mezclas de los mismos, en solución acuosa ácida;

b. unir sulfuro de hidrógeno a dicha primera solución absorbente;

c. recuperar el gas de la etapa b;

d. poner en contacto el gas recuperado de la etapa c con una segunda solución absorbente que comprende un absorbente alcalino; y

e. unir dióxido de carbono a dicha segunda solución absorbente;

f. recuperar el gas lavado de la etapa e.

Una ventaja proporcionada por este método está relacionada con el diseño del proceso. Cuando se aplican dos etapas de absorción química, la necesidad de equipos de acondicionamiento térmico y de intercambio de calor, especialmente para el enfriamiento, se reduce significativamente en comparación con los procesos que usan absorción física, por ejemplo, lavados de metanol. Además, el consumo de energía es más pequeño. Dado que el presente método es especialmente adecuado para lavar gas de síntesis derivado de la biomasa, la combinación de lavado, especialmente a una secuencia dada, proporciona un tratamiento eficaz para el gas que tiene altas concentraciones molares de CO₂ y H₂S. Este método ha demostrado producir gas lavado que tiene un nivel de H₂S de menos de 20 ppb, e incluso niveles más bajos, de menos 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 producir hidrocarburos o sus derivados. El método comprende las etapas:

- 5 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
- 10 iii. opcionalmente la eliminación de componentes de alquitrán del gas;
- iv. opcionalmente el ajuste de la relación de hidrógeno a monóxido de carbono;
- 15 v. el lavado de acuerdo con la reivindicación 1;
- vi. convertir en un reactor de síntesis al menos una parte significativa del monóxido de carbono e hidrógeno contenidos en el gas en un producto seleccionado entre una composición hidrocarbonada y sus derivados; y
- 20 vii. recuperar el hidrocarburo o derivado del mismo como producto.

Cuando la síntesis de la etapa vi es la 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 ppb cumpliendo los requisitos para los catalizadores de FT, y el nivel de CO₂ es lo suficientemente bajo para evitar su acumulación en el proceso.

25 Breve descripción de las figuras

La Figura 1 describe un diagrama de flujo simple de una realización del método de la presente invención para la eliminación de H₂S y CO₂ mediante un proceso de dos etapas.

30 Descripción detallada de la invención

En este documento se proporciona un nuevo método para el lavado de sulfuro de hidrógeno (H₂S) y dióxido de carbono (CO₂) de un gas que puede obtenerse por gasificación de biomaterial carbonoso. La característica de este método es que implica dos lavados consecutivos, ambos basados en la absorción química pero que implican diferentes reactivos y estrategias de reacción. El primer lavado comprende

- 40 a. poner en contacto dicho gas con una primera solución 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 solución acuosa;
- b. unir sulfuro de hidrógeno a dicha primera solución absorbente;
- 45 c. recuperar el gas de la etapa b;

El primer lavado elimina selectivamente el sulfuro de hidrógeno del gas. La eficiencia de eliminación es alta. Al menos el 90 %, preferiblemente al menos el 95 % del sulfuro de hidrógeno presente en la alimentación se puede eliminar en esta etapa.

50 El segundo lavado comprende

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

60 El segundo lavado principalmente elimina el dióxido de carbono. Como la concentración de sulfuro de hidrógeno ya ha disminuido considerablemente en la primera etapa de lavado, la capacidad de absorción del absorbente alcalino se puede usar principalmente para la eliminación de dióxido de carbono. Los inventores han descubierto que la concentración de sulfuro de hidrógeno se reduce aún más en el segundo lavado proporcionando un gas recuperado de tal alta pureza, que en algunos casos se pueden omitir los lechos de protección que eliminan el 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 absorbente alcalino correspondiente desprendido. Preferiblemente, la segunda solución absorbente se aplica como lavado acuoso de amina, lavado con carbonato, precipitación con carbonato o una combinación de los mismos. La temperatura, la presión, el reciclaje, etc. no tienen que llevarse a extremos para obtener los niveles de pureza deseados.

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

Como se usa en el presente documento, "solución absorbente" se refiere a un líquido de lavado utilizado para lavar el gas. Para fines de procesamiento, fresca, es preferiblemente una solución verdadera, así todos los componentes se disuelven en el disolvente, en este caso soluciones acuosas. Una persona experta en la materia entiende que, cuando se usa, especialmente cuando ha estado implicada una reacción química, dicha solución absorbente puede contener sólidos o precipitados.

Con "unión de un gas (sulfuro de hidrógeno o dióxido de carbono) a una solución absorbente" se entiende básicamente la absorción de dicho gas en dicha solución. Incluye todas las fases de absorción, transferencia de material de la interfaz de gas a gas y disolvente, cambio de fase de gas a fase líquida y, en el caso de un agente químico absorbente, la reacción química en cuestión.

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

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

Una ilustración del método se da en la Figura 1, que describe una hoja de flujo simple de una realización del método de la presente invención para la eliminación de H_2S y CO_2 mediante un proceso de dos etapas. En la figura, el gas de síntesis en bruto se introduce a un reactor de hidrólisis opcional, que elimina HCN y COS, seguido de un reactor de lavado con agua opcional, de cuya salida se eliminan el HCl acuoso y el NH_3 . La esencia de la invención se encuentra dentro de los siguientes dos reactores. El primero de ellos es un reactor denominado en la figura como unidad de precipitación de CuS. En dicho reactor, el gas se pone en contacto con una solución diluida acuosa como $CuSO_4$. Con los sulfuros que se originan del sulfuro de hidrógeno gaseoso, el cobre forma CuS, que es muy poco soluble en agua y precipita en la solución.

El gas así recuperado luego se lleva a la unidad de absorción alcalina para eliminar el CO_2 . Los absorbentes alcalinos acuosos tienen buena capacidad para eliminar los gases ácidos, pero como la mayor parte del sulfuro de hidrógeno gaseoso ya se ha eliminado en la etapa anterior, la unidad está diseñada principalmente para la eliminación de CO_2 .

Opcionalmente se puede añadir un lecho protector (Figura 1) o varios lechos protectores aguas abajo de las unidades, por seguridad y para situaciones anormales.

De acuerdo con la realización descrita en la Figura 1, el gas se introduce al absorbente desde un depurador de gas. La primera etapa de absorción en solución acuosa ácida puede realizarse preferiblemente a la misma temperatura que dicho lavado, así como el segundo lavado con solución absorbente alcalina.

La combinación del primer y el segundo absorbentes de acuerdo con la reivindicación 1 sorprendentemente ha demostrado que permite la recuperación separada de CO_2 y H_2S , proporcionando ahorros en el consumo de energía en comparación con el lavado de metanol de una etapa cuando se eliminan tanto el H_2S como el CO_2 . Cuando se evalúa frente al lavado de metanol que requiere condiciones bajo cero, el presente método proporciona un beneficio sustancial con respecto a la temperatura de funcionamiento y el consumo de energía y sus requisitos del equipo de enfriamiento.

Características de la alimentación

Al refinar el gas de síntesis obtenible 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 introducida al lavado con 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 en forma de impurezas de gas ácido de 50 a 400 ppm de H_2S , del 20 al 40 % en volumen de CO_2 y de COS de 5 a 50 ppm junto con otras trazas.

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

5 Iones metálicos de transición

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

Esta etapa es eficiente para la eliminación de H_2S . Los presentes inventores encontraron que los iones de metales de transición, por ejemplo iones Cu^{2+} , reaccionan rápidamente con el H_2S en líquido a concentraciones de iones metálicos incluso muy pequeñas. Los resultados se evidenciaron por primera vez en la solicitud de patente EP111153704 (aún no publicada) que describe un método de purificación de gases de gasificación (gas de síntesis) mediante la absorción de impurezas de gas de síntesis en un medio de absorción líquido que contiene iones metálicos capaces de unir iones de sulfuro en sulfuros sólidos de baja solubilidad y que, por lo tanto, puede precipitarse desde la solución. Por tanto, dichos iones metálicos preferiblemente de forma predominante iones de metal de transición bivalentes tienen el efecto de unir sulfuros, presentes como H_2S en la fase gaseosa, desde el gas a dicha primera solución absorbente. Cuando se hace reaccionar con esta solución, el gas se recupera para su posterior procesamiento.

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

Sin embargo, ahora los inventores han desarrollado aún más la idea y demostraron que cuando la absorción de iones de metal de transición para la eliminación de H_2S , como el primer lavado, se combina con una absorción alcalina para la eliminación de CO_2 , dichas absorciones juntas proporcionan una sinergia inesperada.

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

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

Los iones de metales de transición se obtienen a partir de sales metálicas solubles en agua disolviendo dichas sales en agua. En una realización, la solución acuosa se prepara disolviendo aproximadamente de 1 a 1000 partes, preferiblemente de aproximadamente 50 a 500 partes en peso de una sal metálica en 1.000.000 partes en peso de agua.

Cuando se aplica a la eliminación de H_2S del gas de síntesis obtenible de la gasificación de biomasa, habitualmente la concentración del compuesto de iones metálicos de la solución de lavado puede ser inferior a aproximadamente 1000 ppm en peso, preferiblemente inferior a 100 ppm en peso, calculado a partir del peso del líquido de absorción. Esto permite un concepto de proceso integrado muy eficaz y rentable para la eliminación de H_2S y otras impurezas mencionadas anteriormente del gas de síntesis.

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

En una realización preferida, la solución acuosa de lavado es ácida o débilmente ácida; preferiblemente 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 los cationes metálicos. Por ejemplo, en la realización en la que la fuente de catión metálico es CuSO_4 , la solución acuosa tiene un pH de al menos aproximadamente 3, preferiblemente un pH de 4 a 5.

En general, el gas se pone en contacto con la solución de lavado a una temperatura de 10 a 80 °C y a una presión de 1 a 40 bar (100-4000 kPa) (presión absoluta). Por lo tanto, el lavado puede llevarse a cabo a temperatura y presión ambiente (20 a 25 °C y 1 bar(a) (100 kPa)), aunque es igualmente posible trabajar la presente tecnología a temperaturas más bajas (10 a <20 °C) y a temperaturas elevadas (> 25 a 80 °C). La presión puede ser superior a 1 bar(a) (100 kPa), por ejemplo, alrededor de 1,5 a 40 bar (a) (150-4000 kPa). Dado que tanto la primera etapa de absorción como la segunda etapa de absorción se basan en la absorción química, la necesidad de refrigeración y, por lo tanto, el consumo de energía no son tan altos como lo serían para la absorción física.

Por lo general, el gas de síntesis obtenido de la gasificación se recupera a una temperatura más alta que la indicada anteriormente. Por lo tanto, en una realización, el gas de gasificación se enfría a una temperatura en el intervalo indicado anteriormente (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 finas que son difíciles de recuperar del líquido de lavado. Si la temperatura está por debajo de 10 °C, la necesidad de refrigeración aumenta los costes de operación. Es posible recuperar parte del calor contenido en el gas de gasificación poniéndolo en contacto con un medio de refrigeración, por ejemplo, con agua de refrigeración, en un intercambiador de calor.

En estas condiciones, también pueden absorberse compuestos ácidos, como el cloruro de hidrógeno. Además, la solución acuosa que contiene iones metálicos se puede aplicar en forma ácida. Por lo tanto, será capaz de absorber otras impurezas, tales como amoníaco (NH₃) y cloruro de hidrógeno (HCl), así como otras impurezas alcalinas y ácidas. Para el proceso general, esta es una ventaja adicional.

La relación de cationes metálicos a compuestos de sulfuro del gas a purificar (es decir, relación de Me²⁺/S²⁻ de la alimentación) habitualmente es superior a 1, preferiblemente de aproximadamente 1,4 a aproximadamente 6. Sorprendentemente, el uso de iones metálicos es eficiente y no se necesita un gran exceso, porque la reacción se produce de manera casi irreversible a medida que el MeS precipitado sale de la solución.

Equipos de proceso

Técnicamente, dicho gas de contacto con una primera solución absorbente que comprende iones de metales de transición en solución acuosa puede implementarse en una columna de platos o empaquetada y/o aplicarse por pulverización o atomización. En una primera realización preferida, el contacto del gas de síntesis con el medio de absorción tiene lugar pulverizando o atomizando el medio de absorción en el gas. Preferiblemente, el contacto del gas de síntesis con el medio de absorción tiene lugar en la interfaz entre el gas y las gotitas del medio de absorción. En una segunda realización preferida, el gas a purificar se burbujea en un tanque agitado que contiene la solución de absorción. En una tercera realización, pueden utilizarse torres de absorción con placas y/o empaquetadas en una operación a contracorriente. El tipo de equipo detallado depende de la concentración de iones metálicos en la solución y la cantidad y el contenido de impurezas del gas. Una forma de realizar el proceso de absorción química es utilizar el concepto de absorción química de pulverización combinado con plato(s) de cribado sobre la sección o secciones de la cámara de pulverización como se describe y se muestra en la Figura 6 de la solicitud EP11153704.9.

Así, en una realización particular basada en la estrategia de la 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, dicho gas que se introduce a la cámara de pulverización desde abajo o desde arriba y se extrae del extremo opuesto para avanzar a lo largo del eje central de la cámara de pulverización. La solución de lavado se introduce 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 introduce a una cámara de pulverización, por ejemplo del tipo anterior, a través de distribuidores de gas dispuestos debajo de la zona de pulverización más baja, y el sulfuro metálico se extrae del reactor junto con el líquido de lavado usado a través de una salida dispuesta en la parte inferior de la cámara.

Después de la absorción, el sulfuro metálico se precipita como cristales de MeS (por ejemplo CuS) y se separa por filtración del efluente líquido de lavado y se lleva a un tratamiento posterior.

Después de la adsorción 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 metal de transición también puede consistir en dos secciones de lavado de agua y Me²⁺, en la que la superior se opera con un lavado líquido bastante concentrado de Me²⁺ y la segunda con lavado de Me²⁺ diluido. La cantidad necesaria de iones Me²⁺ se introduce en forma de solución acuosa de Me²⁺ en la sección de lavado superior y se hace circular. El gas de síntesis de la sección de lavado inferior se introducirá a la sección de lavado superior donde casi todo el H₂S en el gas de síntesis se eliminará mediante lavado a contracorriente.

Los resultados de purificación usando iones de metales de transición en líquidos de lavado acuosos son muy buenos. El presente método es capaz de eliminar una porción significativa del sulfuro de hidrógeno del gas. Al

menos el 95 % en volumen, preferiblemente al menos el 98 % en volumen, ventajosamente al menos el 99,5 % en volumen, del sulfuro de hidrógeno se elimina del gas. Como resultado, en una realización preferida, la concentración de sulfuro de hidrógeno del gas purificado es inferior a aproximadamente 100 ppb en volumen, en particular inferior a aproximadamente 50 ppb en volumen. Esto se ve disminuido aún más por la segunda etapa de lavado que elimina principalmente dióxido de carbono, pero reduciendo el contenido de sulfuro de hidrógeno a menos de 20 ppb, preferiblemente a menos de 10 ppb o incluso a menos de 1 ppb.

El gas purificado en la primera absorción proporciona la alimentación para una segunda solución absorbente que comprende un absorbente alcalino seleccionado entre aminas, carbonatos y combinaciones de los mismos.

Absorción alcalina

Los lavados alcalinos que usan soluciones acuosas de compuestos de iones de amina y/o metales alcalinos como calcio formado a partir de óxido de calcio como tales son conocidos en el campo de la purificación de gases ácidos. En general, las reacciones entre los gases ácidos, H_2S y CO_2 compiten entre sí por el reactivo alcalino. Por lo tanto, la introducción de una absorción alcalina posteriormente al lavado de metal de transición acuoso, que ya ha eliminado el H_2S , proporciona ventajas inesperadas para la eliminación de CO_2 . En dicha absorción alcalina, el absorbente alcalino se selecciona entre aminas, carbonatos, solución acuosa de CaO y combinaciones de los mismos.

En el contexto de la presente invención, se entiende que las absorciones alcalinas se realizan usando soluciones acuosas que comprenden una amina o un carbonato o que comprenden aminas, carbonatos o mezclas de los mismos. Por definición, dichas soluciones de lavado, soluciones absorbentes o líquidos de lavado, especialmente después de su uso, comprenden impurezas unidas a las mismas, al menos como cantidades traza también después de la regeneración opcional.

Preferiblemente, dicha absorción alcalina, y por tanto, el contacto del gas obtenido después del primer lavado con una segunda solución absorbente, tiene lugar a una temperatura de 10 a 80 °C, preferiblemente de 20 a 40 °C para lavados con aminas y de 70 a 200 °C para el lavado con carbonato. Esto proporciona el beneficio de que los parámetros del proceso no tienen que alterarse entre dos etapas de lavado. Otra opción preferible es que la temperatura de la segunda etapa de lavado pueda seleccionarse para que sea compatible con la etapa del proceso que sigue a continuación.

Lavado de amina

La reacción de la amina con H_2S es muy rápida. El factor determinante de la velocidad en esta reacción es, por tanto, la transición del H_2S a la superficie del gas/líquido. La reacción de aminas con CO_2 es lenta y es el factor limitante en la absorción de CO_2 . Las reacciones entre aminas y COS , CS_2 y CO_2 consumen aminas por lo que se hace necesaria la purificación regular y la adición de una solución de amina fresca.

Las aminas se clasifican como aminas primarias, secundarias y terciarias dependiendo del estado del átomo de nitrógeno de la amina, es decir, cuántos átomos de carbono están unidos al nitrógeno de la amina. En el contexto de la absorción de gases ácidos, las aminas primarias muestran la reactividad más alta.

Las aminas primarias y secundarias en general no muestran especificidad hacia H_2S o CO_2 . Por lo tanto, la eliminación selectiva no es factible usando solo una amina primaria o secundaria. Las aminas terciarias, sin embargo, son adecuadas para la eliminación selectiva de H_2S o CO_2 , ya que muestran velocidades de reacción más rápidas hacia H_2S que el CO_2 . En la presente invención, la selectividad viene dada por la primera fase de absorción, el lavado del metal de transición, y la selectividad del segundo lavado no es crucial. Por lo tanto, las restricciones que limitan los lavados de aminas tradicionales son de menor importancia en el método de la presente invención. La selección de una amina adecuada es más relajada y puede realizarse según criterios distintos a la selectividad.

Las aminas más habitualmente usadas en las plantas industriales son las alcanolaminas. Disponibles en el mercado están, por ejemplo, monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), metildietanolamina (MDEA). Otros proveedores de productos químicos comercializan reactivos de 2-(metilaminoetanol), 2-aminohexan-1-ol, diisopropilamina, 2-(2-aminoetoxi) etanol, metilamina, dimetilamina (DMA) y trimetilamina (TMA) para lavados con aminas. Un experto en la materia es consciente de que estos reactivos se pueden aplicar habitualmente junto con aditivos, preferiblemente seleccionados entre hidrocarburos sustituidos con nitrógeno, tal como piperazina. El contenido de aditivo puede ser bastante alto, pero preferiblemente no excede el 20 % en moles del contenido de amina. Un efecto obtenido por el uso de aditivos es la disminución de la necesidad de reciclaje.

Habitualmente, la cantidad de la amina en solución acuosa absorbente es del 5 al 30 % en peso, preferiblemente del 10 al 20 % en peso, siendo el resto principalmente agua. El contenido de amina también se puede ajustar para cumplir el propósito, proporcionando así el nivel de CO_2 deseado. Un contenido de amina demasiado bajo reduce la eficiencia de absorción, mientras que demasiado alto aumenta la corrosión del equipo de proceso.

Lavado de carbonato

La solución absorbente para lavado con contenido de iones de metal alcalino se puede formar disolviendo compuestos que contienen iones metálicos en agua. El catión no forma precipitados en las condiciones del lavado, pero reacciona con los gases ácidos. Los procesos comerciales que utilizan carbonato de potasio caliente (K_2CO_3) son Catacarb y Benfield. El proceso puede comprender además un catalizador o un aditivo. El aditivo aumenta la eficacia de eliminación para H_2S , CO_2 y COS , y habitualmente puede seleccionarse entre aminas. La temperatura del proceso preferida en el lavado con carbonato es mayor que para los lavados con aminas, desde 70 hasta 120 °C, o incluso hasta 200 °C en algunas realizaciones, porque el aumento de la temperatura aumenta la absorción, respectivamente. La presión del proceso preferida es de 10 a 125 bar (1000-12.500 kPa).

Precipitación de carbonato

Para la eliminación de CO_2 , otro método disponible es la precipitación con iones de calcio. Por lo tanto, el absorbente alcalino acuoso comprende CaO . De acuerdo con esta realización, el polvo de CaO se mezcla y se disuelve al menos parcialmente en agua. La solución de $Ca(OH)_2$ -agua se introduce al reactor mixto o a la unidad de pulverización para pulverizar de acuerdo con la práctica habitual. El pH de esta solución se mantiene alcalino.

En el reactor mixto, el gas se introduce en el reactor a través de un burbujeador y se dispersa en pequeñas burbujas de gas que reaccionan con $Ca(OH)_2$. El CO_2 se precipita con iones de calcio que forman $CaCO_3$ sólido. El precipitado se elimina de la solución y el gas lavado se recupera para un refinado posterior.

Como beneficio adicional en el proceso de precipitación, la solución alcalina también contribuye a la captura simultánea de impurezas de cloro del gas de síntesis. Si la solución acuosa de $Ca(OH)_2$ se recicla, se condice a través de un lecho de resina de intercambio iónico donde los iones S y Cl se eliminan de la solución de acuerdo con la práctica conocida.

De acuerdo con una realización específica de la presente invención, la precipitación de $CaCO_3$ como lavado alcalino se aplica en una planta, que está conectada a una fábrica de pulpa y/o de papel. El $CaCO_3$ formado en el lavado alcalino se puede regenerar de nuevo a CaO en el horno de cal de la fábrica que explota las instalaciones existentes. No se necesitan nuevos almacenes, porque el $CaCO_3$ es un ingrediente común en las fábricas de papel y cartón.

Posibles combinaciones de absorciones alcalinas

Como realización de la presente invención, después de la primera etapa de absorción, al lavado con amina puede seguir opcionalmente otro lavado con aminas, precipitación con carbonato o lavado con carbonato. Por ejemplo, el lavado con amina puede combinarse con la precipitación de carbonato, en donde el catión alcalino se selecciona para formar un precipitado que es poco soluble en agua. El precipitado, por ejemplo, $CaCO_3$ se puede utilizar en la fabricación de papel. Como alternativa, el lavado con amina puede reforzarse mediante un lavado con carbonato, en el que el catión se selecciona de forma que no se forme precipitado. Otra opción más es combinar la primera etapa de absorción con la segunda absorción, que comprende el lavado con aminas seguido de lavado con carbonato que se intensifica adicionalmente mediante precipitación con carbonato.

Consumo de energía

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

El primero es el acondicionamiento del gas (precalentamiento o preenfriamiento del gas) a lavar antes de introducir a la etapa de absorción. Para la absorción química, el rango de temperaturas aplicable es mucho más amplio y la necesidad de acondicionamiento térmico en esta etapa habitualmente es menor que la absorción física. En muchos casos, no se necesita acondicionamiento, ya que el lavado químico se puede realizar a la temperatura de la etapa del proceso anterior.

En lo que se refiere a la combinación de los dos métodos de absorción química según la presente invención, es especialmente beneficiosa cuando hay disponible calor residual a baja temperatura, por ejemplo, de procesos adyacentes o relacionados o etapas del proceso. La energía recuperable de dichas fuentes es adecuada para proporcionar una temperatura adecuada para estas reacciones de absorción química. La energía puede ser incluso sin coste.

En este caso, de acuerdo con una realización de la invención, ambas etapas de absorción química se pueden seleccionar para que tengan lugar en condiciones de forma esencial mutuamente correspondientes. Preferiblemente, ambas etapas de absorción química tienen lugar a la misma temperatura o a la misma presión o ambas. En otras palabras, el contacto del gas con la segunda solución absorbente tiene lugar sustancialmente a la misma

temperatura y/o misma presión que dicha puesta en contacto del gas con la primera solución absorbente. Más preferiblemente, estas dos condiciones, temperatura y presión son sustancialmente las mismas. Esto proporciona ventajas en el diseño del proceso y/o en los costes de operación, ya que las unidades para el intercambio de calor o la presurización no son necesarias entre la primera y la segunda unidades de absorción.

5 La siguiente fase intensiva en energía consiste en las etapas de absorción. En este caso, dependiendo de los reactivos, las condiciones y el nivel de pureza seleccionados, puede ser necesario enfriar o calentar el reactor y/o los reactivos.

10 El tercer punto donde se debe considerar el consumo de energía es la regeneración del absorbente. En el caso de los métodos de absorción química, este es un aspecto muy relevante para el consumo de energía, ya que la regeneración de los absorbentes químicos consume mucha energía. Los ahorros en la energía de regeneración producen beneficios significativos para el proceso general.

15 **Regeneración del absorbente**

Como realización de la invención, el método puede comprender además la regeneración de la primera o la segunda solución absorbente u opcionalmente ambas.

20 Dependiendo del absorbente y el nivel de pureza requerido, el experto en la materia conoce tres procedimientos para su regeneración. El método más simple y más barato para la regeneración es la regeneración instantánea, en la que la presión absorbente se reduce, por ejemplo, gradualmente. La concentración de gas ácido se determina por la última etapa, cuya presión generalmente es ligeramente más alta que la presión ambiente. Al emplear vacío en la última etapa, la concentración de gas ácido en el absorbente puede reducirse adicionalmente.

25 Cuando se requiere una mayor pureza, la regeneración puede realizarse extrayendo el absorbente con un gas inerte. En la extracción, la presión absorbente se reduce y, a continuación, las presiones parciales de los gases a eliminar se disminuyen introduciendo gas inerte al reactor. Un lado negativo de este sistema de regeneración es la dilución del flujo de gas ácido con el gas inerte utilizado.

30 Ambos métodos de regeneración, regeneración instantánea y por extracción, aún dejan algo de gas ácido en el disolvente de absorción. Para los casos en que el nivel de sulfuro de hidrógeno en la solución a regenerar es muy bajo, estos métodos son suficientes. Sin embargo, para concentraciones elevadas de sulfuro de hidrógeno, la regeneración se basa en la ebullición del disolvente, por ejemplo, es necesaria la regeneración en caliente. Esto proporciona un grado de pureza muy alto para el gas a lavar y una concentración de gas ácido adicional en los gases efluentes. El principio que subyace a este método es que la solubilidad del gas en el disolvente absorbente se reduce al aumentar la temperatura. El disolvente se calienta hasta su punto de ebullición, por lo que el disolvente vaporizado elimina las impurezas. Cuando el vapor se enfría y se condensa, puede reutilizarse en la absorción. La regeneración en caliente requiere costosos intercambiadores de calor y consume mucho calor para que la vaporización del disolvente, siendo el más costoso de los métodos mencionados. Sin embargo, la regeneración en caliente a menudo es necesaria para los absorbentes químicos ya que los gases ácidos están unidos químicamente a ellos. Preferiblemente, la solución de absorción regenerada se puede acondicionar y devolver al proceso de absorción.

45 **Recuperación de sulfuros metálicos**

Además, a partir de la solución acuosa, los sulfuros metálicos que tienen una escasa solubilidad en los medios acuosos se pueden eliminar mediante cualquier proceso de separación sólido y líquido. La separación de sólidos es simple y hay disponibles muchas técnicas de separación. El precipitado de sulfuro de metal puede tratarse adicionalmente para separar los derivados de metal y azufre y ambos se recuperan consecuentemente. Por ejemplo, cuando el sulfuro metálico es CuS, el sólido separado puede utilizarse como materia prima para la industria del cobre, ya sea para la preparación de cobre metálico u otros compuestos de cobre.

Uso del gas purificado

55 El gas purificado tiene varios usos. Se puede usar para producir hidrógeno, metanol, etanol, dimetil éter o aldehídos opcionalmente por hidroformulación o directamente utilizado en motores para producir, por ejemplo, electricidad.

60 El gas purificado también se puede usar para producir una composición de hidrocarburo que contiene hidrocarburos C₄-C₉₀, opcionalmente después de una purificación adicional. En particular, la composición de hidrocarburos puede producirse mediante un proceso de Fischer-Tropsch (FT).

65 Como realización específica de un proceso global, la eliminación de gases ácidos se puede aplicar en un proceso para la producción de hidrocarburos o sus derivados a partir de materia prima de biomasa. El método comprende las etapas:

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 la eliminación de componentes de alquitrán del gas;

iv. opcionalmente el ajuste de la relación de hidrógeno a monóxido de carbono;

v. el lavado de acuerdo con la reivindicación 1;

vi. convertir en un reactor de síntesis al menos una parte significativa del monóxido de carbono e hidrógeno contenidos en el gas en un producto seleccionado entre una composición hidrocarbonada y sus derivados; y

vii. recuperar el hidrocarburo o derivado del mismo como producto.

De acuerdo con una realización preferible, las etapas se toman en dicho orden de i a vii. Aunque el lavado de acuerdo con la reivindicación 1 se denomina en este documento etapa de lavado v, se entiende que comprende todas las características de la reivindicación 1 tal como fue presentada.

La eliminación de H_2S es necesaria para proteger los catalizadores de síntesis. Además, cuando se aplica este método para la producción de hidrocarburos usando síntesis de FT, aunque el CO_2 actúa como inerte en la síntesis, afecta la selectividad de síntesis que guía hacia los productos C_{5+} , por lo que al menos la eliminación parcial de CO_2 se vuelve deseable para el proceso global. Contrariamente a los procesos descritos en los documentos de la técnica anterior para la purificación de gas de síntesis derivado de carbón, la atención en la eliminación de gas ácido, cuando se aplica a gas originado en biomasa, se centra principalmente en la eliminación de CO_2 .

Otro valor considerable a favor del presente proceso es que la alta presión avanza tanto en la absorción como en la posterior síntesis de FT. Si la presión aumenta antes de la absorción o al menos antes del segundo lavado del presente método, no hay necesidad de alterar la presión después de los lavados. Un experto en la materia comprende que el aumento de la presión en la absorción por encima del nivel necesario al nivel requerido para la síntesis de FT no es preferible, aunque es posible. Habitualmente, la presión empleada en la síntesis de FT es de 20 a 60 bar (2000-6000 kPa), preferiblemente de 20 a 30 bar (2000-3000 kPa), que prácticamente fija el límite superior para el proceso de absorción.

En una realización de este método, el uso de hierro y cobalto como iones metálicos en la primera solución absorbente es ventajoso, porque se usan en otras partes del proceso global, en particular como catalizadores de síntesis de FT. Sin embargo, el cobre es el ion metálico preferiblemente usado, en particular como $CuSO_4$.

Para la síntesis catalítica de FT, la relación molar de hidrógeno a monóxido de carbono es preferiblemente de 1,7 a 2,2, ventajosamente de aproximadamente 2. Para ajustar la relación, un experto en la materia puede seleccionar entre diferentes estrategias. Dicha relación molar puede ajustarse mediante una reacción de desplazamiento de gas por agua (DGA) ya sea como desplazamiento de gas ácido o después de un endulzamiento de gas apropiado, y por tanto la purificación de gas a partir de gases ácidos. Otro enfoque es añadir hidrógeno obtenido de otra parte del proceso o de otro proceso para ajustar dicha relación.

El COS tiene una solubilidad pobre para los absorbentes físicos y químicos que causan problemas en la purificación. En cierta medida, el COS puede hidrolizarse en la segunda etapa de absorción de la presente invención. Sin embargo, a veces se necesita una etapa de hidrólisis por separado. De acuerdo con una realización del método anterior para la producción de hidrocarburos, la etapa v está precedida por una etapa de hidrólisis de COS. Dicha hidrólisis produce H_2S , que en consecuencia se elimina en la primera absorción, y CO_2 , que se elimina en la segunda absorción del proceso de lavado de la presente invención. Esto es beneficioso en los casos en que el gas de síntesis contiene cantidades de distracción de COS.

Además, de acuerdo con 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 del metal de transición. Dichos NH_3 y HCl interfieren con la etapa de precipitación del metal y su eliminación contribuye a un precipitado de CuS más puro.

Se llevaron a cabo los siguientes experimentos para evidenciar el concepto de la presente invención. Deben entenderse ilustrando ciertos ejemplos de la invención y sin limitación por ningún medio.

Parte experimental

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

La absorción usando solución acuosa de sulfato de cobre, se describió en detalle en la solicitud de patente anterior EP11153704 del solicitante. Estos experimentos, ahora descritos como ejemplos 1 y 2 también se aplican a la primera fase de la presente invención. En dicha primera fase, el gas a purificar se pone en contacto con una primera solución 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 solución acuosa ácida (en los experimentos solución acuosa de CuSO_4); el sulfuro de hidrógeno se une a dicha primera solución absorbente y se recupera el gas.

La combinación de la primera y la segunda fase de absorción se estudia como simulación. Dicha simulación proporciona datos sobre las composiciones de la corriente y los parámetros del proceso. Los ajustes de la simulación y los resultados así obtenidos se dan como ejemplo 3.

Ejemplos

Ejemplo 1. Ensayos de absorción semicontinuos de la eliminación de H_2S , usando sulfato de cobre acuoso (CuSO_4) como modelo absorbente de la primera solución absorbente.

Materiales y métodos

Los experimentos se llevaron a cabo en un microrreactor.

Las pruebas de absorción semicontinua de eliminación de H_2S , utilizando una solución de sulfato de cobre (CuSO_4)-agua como absorbente, se llevaron a cabo en una simple botella de lavado de gas de 0,5 litros con agitación magnética, colocada en la línea de productos de un microrreactor antes del espectrómetro de masas en línea.

Las pruebas de absorción se llevaron a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica. El caudal total de la alimentación de gas fue de 12 litros/h. La composición básica de alimentación de gas se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición de alimentación básica.

Caudal total litro (NTP)/h	H_2O % vol	CO % vol	CO_2 % vol	H_2 % vol	N_2 % vol	CH_4 % vol
12,0	36	12	22	24	5	1

Los componentes de impurezas se compraron en AGA como gases de mezcla de hidrógeno diluido $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$, COS/H_2 y NH_3/H_2 . En la alimentación, la concentración de H_2S fue de 500 ppm (vol) en todos los experimentos. En algunas pruebas también se usaron 85 ppm de COS y 800 ppm de NH_3 en la alimentación. Sin embargo, casi todo el COS se hidrolizó ya antes de la botella de absorción dado que no fue posible eludir el reactor catalítico, donde la hidrólisis de COS tuvo lugar como reacción secundaria de la reacción de desplazamiento de gas por agua.

El producto gaseoso se analizó en línea utilizando un espectrómetro de masas (GC-MS pero no se usa la separación de GC). El límite de cuantificación depende del componente, y en estas mediciones del MS el límite de cuantificación fue de aproximadamente 1 ppm.

En experimentos llevados a cabo en laboratorio en la columna de burbujas descrita anteriormente se llevó a cabo el siguiente programa de prueba:

- La concentración de CuSO_4 varió en diferentes experimentos desde diluidos de 50 ppm hasta 500 ppm. La transferencia de masa en la columna de burbujas se mejoró mediante agitación.
- La tasa de absorción de H_2S en la solución de CuSO_4 -agua se midió a diferentes concentraciones de CuSO_4 .
- La tasa de absorción de NH_3 y COS en solución de CuSO_4 -agua a diferentes concentraciones de CuSO_4 .
- La definición de componentes sólidos de Cu cristalizados y la distribución del tamaño de partículas de partículas cristalizadas.

Resultados

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

- Tabla 2 que indica los resultados de la Prueba 1;
- Tabla 3 que indica los resultados de la Prueba 2; y
- Tabla 4 que indica los resultados de la Prueba 3

ES 2 666 417 T3

Tabla 2. Prueba 1 - Conc. CuSO_4 0,01 % en peso, concentración H_2S en el gas de alimentación 500 ppm.

Hora	Concentración de efluentes de compuestos en % vol (excepto H_2S como ppm _v)						
(h:min)	CO_2	CH_4	COS	HCl	NH_3	H_2O	H_2S
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. Prueba 2 - Conc. CuSO_4 0,01 % en peso, concentración H_2S en el gas de alimentación 500 ppm, NH_3 800 ppm, COS 85 ppm.

Hora	Concentración de efluentes de compuestos en % vol (excepto H_2S como ppm _v)						
(h:min)	CO_2	CH_4	COS	HCl	NH_3	H_2O	H_2S
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

Tabla 4. Prueba 3 - Conc. CuSO_4 0,01 % en peso, concentración H_2S en el gas de alimentación 500 ppm, NH_3 800 ppm, COS 85 ppm.

Hora	Concentración de efluentes de compuestos en % vol (excepto H_2S como ppm _v)						
(h:min)	CO_2	CH_4	COS	HCl	NH_3	H_2O	H_2S
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

Conclusiones

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

- 10 • El CuSO_4 fue capaz de eliminar 800 ppm de NH_3 (fracción molar) en el gas de alimentación hasta una concentración de 40 ppm tanto con soluciones acuosas al 0,01 como al 0,005 % en peso. El producto fue $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ disuelto en una solución absorbente.
- Un pH demasiado alto dio como resultado la deposición de, por ejemplo, hidróxidos o carbonatos metálicos en cuyo caso no se eliminó sulfuro de hidrógeno o se eliminó menos. La formación de carbonatos también dependía de la presión parcial de CO_2 .
- 15 • El NH_3 y COS en la alimentación no influyeron en la eliminación de H_2S por el sulfato de cobre.

Ejemplo 2. Prueba de absorción para la eliminación de H_2S del gas de síntesis en la columna de absorción de lecho compacto.

20 Las pruebas de absorción para la eliminación de H_2S del gas de síntesis en la columna de absorción de lecho compacto se llevaron a cabo en una unidad de prueba a escala piloto. El rendimiento del absorbente se probó en una planta de preparación de gas de síntesis en Varkaus, Finlandia.

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

Absorbente:

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

Gas de alimentación:

- tasa de alimentación: 50-60 kg/h
- presión 30 bar (3000 kPa), temperatura 25 °C
- Composición/porcentaje molar: CO 20, CO_2 40, H_2 , CH_4 , NH_3 , H_2S , COS , naftaleno 2000 ppm, benceno 200 ppm

Alimentación absorbente:

- Agua- CuSO_4 , concentración 0,15 % en peso
- La velocidad de alimentación se modificó, relación de alimentación molar Cu^{2+} equivalente a H_2S de 1,5-6

El % en moles de H_2S en el gas efluente se midió por análisis de GPC. La fracción molar de H_2S medida en el gas de síntesis del efluente fue de al menos 70 ppb en una relación de alimentación molar Cu^{2+} equivalente al valor de H_2S de 6.

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

Ejemplo 3. Una simulación del método para lavar sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono de acuerdo con la presente invención que combina un lavado con CuSO₄ y un lavado con amina.

En este ejemplo, se simuló un lavado en dos fases de acuerdo con una realización de la invención. La primera etapa con CuSO₄ acuoso como solución de absorción se simuló con el programa de flujo de Aspen Plus con los siguientes parámetros de proceso:

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

La segunda etapa de lavado, el contacto del gas recuperado de la etapa c con una segunda solución absorbente que comprende un absorbente alcalino se simuló con el simulador ProTreat. Este simulador es especialmente adecuado para simulaciones de lavado de aminas.

Los resultados de las simulaciones se dan en dos tablas. Primero, la tabla 5 describe los flujos por hora de los componentes principales como moles. Proporciona la alimentación calculada y composiciones de gas tratadas. A partir de los mismos datos de simulación, también se calcularon las condiciones de operación. La segunda tabla (tabla 6) proporciona, en comparación con los valores de consumo de energía calculados por lavado con metanol, una buena economía de energía del método según la presente invención.

Tabla 5. Lavado en dos fases de acuerdo con una realización de la invención.

Flujo molar [kmol/h]	Entrada de gas de síntesis	Salida de gas de síntesis
H ₂ S	1,05	2,21 x 10 ⁻⁴
CO ₂	3340	241,5
CO	2876	2873
H ₂	5753	5745

A partir de estos resultados, se puede concluir que dicha combinación de lavado acuoso de CuSO₄ y lavado con aminas elimina eficazmente el H₂S y el CO₂.

Tabla 6. Consumo de energía como vapor y electricidad utilizados para las etapas de absorción.

Lavado	Vapor LP (MW)	Electricidad (MW)
MeOH	46	26
CuSO ₄ + Amina	30	7

Estos resultados confirman el efecto del presente método para el consumo de vapor y electricidad. Verifica la eficiencia energética de la eliminación de los componentes de azufre y el dióxido de carbono del gas de síntesis.

REIVINDICACIONES

1. Un método para lavar sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono a partir de un gas que se puede obtener por gasificación de biomaterial carbonoso, comprendiendo dicho método:
 - a. poner en contacto dicho gas con una primera solución 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 solución acuosa ácida;
 - b. unir sulfuro de hidrógeno a dicha primera solución absorbente;
 - c. recuperar el gas de la etapa b;
 - d. poner en contacto el gas recuperado de la etapa c con una segunda solución absorbente que comprende un absorbente alcalino;
 - e. unir dióxido de carbono a dicha segunda solución absorbente; y
 - f. recuperar el gas lavado de la etapa e.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la concentración del ion de metal de transición en la solución de lavado es inferior a aproximadamente 1000 ppm en peso y preferiblemente inferior a aproximadamente 100 ppm en peso, calculado a partir del peso de la primera solución absorbente.
3. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que dichos iones de metales de transición comprenden cobre, preferiblemente como CuSO_4 .
4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el contacto de dicho gas con una primera solución absorbente tiene lugar a una temperatura de 10 a 80 °C y a una presión de 1 a 40 bares (100-4000 kPa).
5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el contacto de dicho gas con una segunda solución absorbente tiene lugar a una temperatura de 10 a 80 °C, preferiblemente de 20 a 40 °C.
6. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1, 4 o 5, en el que la puesta en contacto de dicho gas con una segunda solución absorbente tiene lugar sustancialmente a la misma temperatura y/o a la misma presión que dicha puesta en contacto del gas con la primera solución absorbente.
7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el nivel de H_2S del gas recuperado de la etapa f es inferior a 20 ppb, preferiblemente inferior a 1 ppb.
8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dichas primera y/o segunda soluciones absorbentes se regeneran después de la recuperación de gas.
9. Un método para producir hidrocarburos o sus derivados 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 la eliminación de componentes de alquitrán del gas;
 - iv. opcionalmente el ajuste de la relación de hidrógeno a monóxido de carbono;
 - v. lavar el sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono de un gas de acuerdo con la reivindicación 1;
 - vi. convertir en un reactor de síntesis al menos una parte significativa del monóxido de carbono e hidrógeno contenidos en el gas en un producto seleccionado entre una composición hidrocarbonada y sus derivados; y
 - vii. recuperar el hidrocarburo o el derivado del mismo como el producto.
10. Un método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la etapa v está precedida por una etapa de hidrólisis de COS.
11. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho absorbente alcalino se selecciona entre aminas, carbonatos, solución acuosa de CaO y combinaciones de los mismos.
12. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha segunda solución absorbente se aplica como lavado de amina acuosa, lavado de carbonato, precipitación de carbonato o una combinación de los mismos.

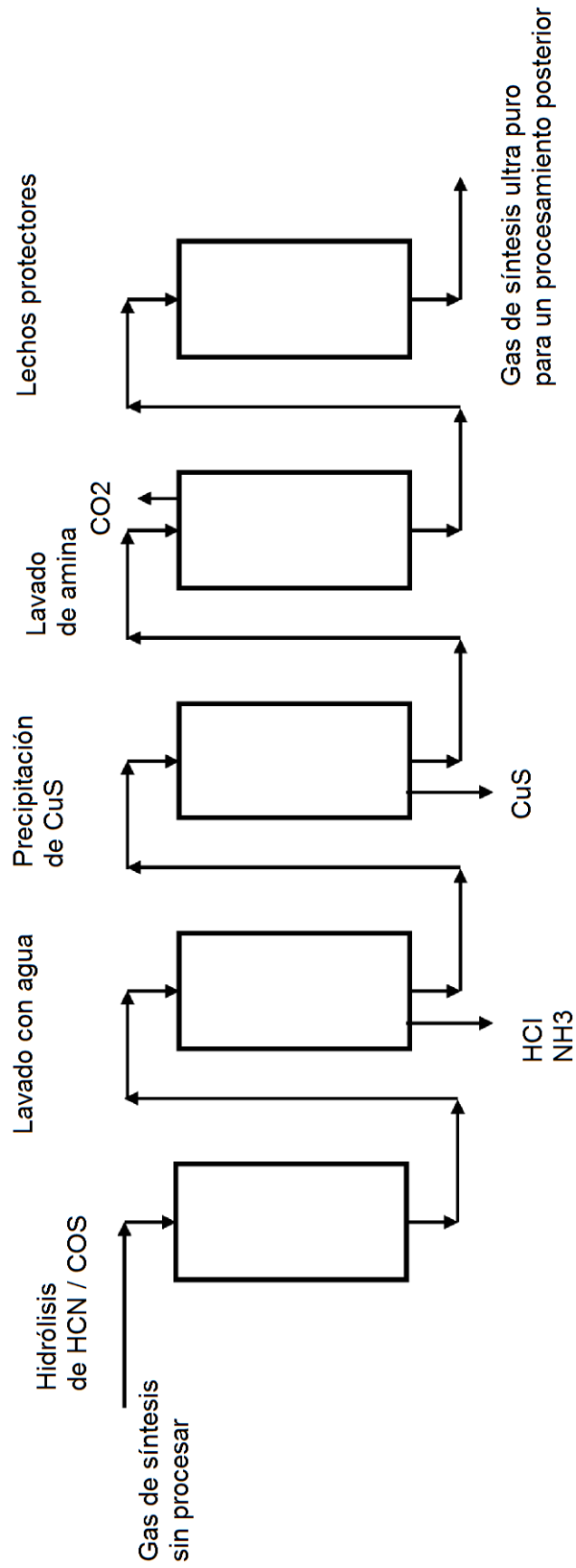


Fig. 1