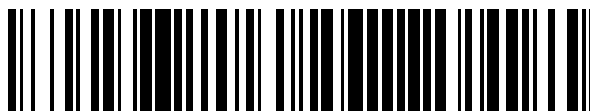


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 137**

51 Int. Cl.:

B01D 53/14	(2006.01)
B01D 53/52	(2006.01)
C01B 17/20	(2006.01)
C01G 3/06	(2006.01)
C10K 1/00	(2006.01)
C10K 1/08	(2006.01)
C10K 1/10	(2006.01)
C10K 1/18	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.02.2012 PCT/FI2012/050113**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.08.2012 WO12107641**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.02.2012 E 12744648 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 2673069**

54 Título: **Método de purificación de un gas**

30 Prioridad:

08.02.2011 EP 11153704
08.02.2011 US 201161440420 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.06.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KESKINEN, KARI I;
KOSKINEN, JUKKA;
AITTAMAA, JUHANI y
PETTERSSON, MARIANNE

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 674 137 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 un gas

5 Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

10 La presente invención se refiere a la purificación de gas. En particular, la presente invención se refiere a un método para retirar sulfuro de hidrógeno y compuestos sulfurosos opcionalmente junto con amoníaco y cloruro de hidrógeno a partir de un gas producido mediante gasificación de biomasa.

Descripción de la técnica relacionada

15 En un reactor Fischer-Tropsch (en lo sucesivo también abreviado como reactor FT), se hace reaccionar hidrógeno y monóxido de carbono en presencia de un catalizador de metal de transición, tal como cobalto o hierro, para formar una composición que contiene un amplio intervalo de alcanos lineales hasta ceras. Después de un procesamiento adecuado, este producto forma una composición de hidrocarburo líquida que es útil como combustible para motores de combustión, en particular motores diésel.

20 Se ha usado una cantidad de fuentes carbonosas como materias primas para producir un gas que contiene hidrógeno y monóxido de carbono (también conocido como «gas de síntesis») que puede suministrarse en el proceso FT. Originalmente, se usó carbón como la materia prima principal, pero últimamente también se ha utilizado gas natural en procesos comerciales. Incluso más recientemente se han desarrollado diversos procesos en los que materiales biológicos, tales como aceites vegetales, ceras vegetales y otros productos vegetales y partes vegetales o incluso aceites y ceras de origen animal, se gasifican y procesan para producir una alimentación adecuada. En un enfoque más alternativo, a saber, en el proceso BTL (proceso de biomasa a líquido), se usa una biomasa que comprende plantas completas como materia prima. El proceso BTL permite la utilización de residuos forestales.

30 Convencionalmente, un proceso de BTL incluye las etapas de tratamiento previo de alimentación de biomasa, gasificación de biomasa, enfriamiento de gas de síntesis sin procesar y filtrado, purificación de gas sin procesar, conversión para equilibrar la relación de H₂/CO, proceso FT y refinación de producto de FT. Para la gasificación de la biomasa puede usarse gas de oxígeno (por ejemplo, soplandolo dentro de la zona de gasificación) para minimizar inertes en el gas de síntesis.

35 Para la producción de combustible mediante el proceso FT, se prefiere usar vapor u oxígeno o combinaciones de los mismos soplado en la gasificación. Un intervalo de temperatura típico es de aproximadamente 500 a aproximadamente 900 °C.

40 En estas condiciones, la biomasa, como los materiales lignocelulósicos, producirán un gas que contiene monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno y gas de agua. Además, el gas también contendrá algunos hidrocarburos e impurezas, tales como compuestos de sulfuro y compuestos de trazas de metal. Estos tienen que retirarse.

45 Por lo tanto, el proceso también contiene etapas para la purificación de gas de síntesis y protección (es decir, para proteger los catalizadores corriente abajo en el proceso).

50 En la práctica, el gas obtenido a partir de la gasificación de biomasa, cuyo gas ha sido sometido frecuentemente a un reformado adicional, se enfría antes de la reacción Fischer-Tropsch y las impurezas, tales como COS, HCN, CO₂, trazas de compuestos de metal alcalino y compuestos de carbonilo de metal (Ni, Fe), HCl, NH₃, compuestos de alquitrán y compuestos de sulfuro se retiran del gas que opcionalmente está siendo reformado.

55 Para mencionar un ejemplo de una composición típica: el gas de alimentación conducido a un proceso de retirada de H₂S contiene normalmente de 100 a 400 ppm de H₂S, del 20 al 40 % en vol. de CO₂, del 0,5 al 6 % en vol. de CH₄, del 20 al 40 % en vol. de H₂, del 10 al 30 % en vol. de CO.

La presión del gas de alimentación es preferentemente de 4 a 30 bar(a), dependiendo de la presión de operación del gasificador. La temperatura de la alimentación es de aproximadamente 30 a aproximadamente 100 °C.

60 Para retirar las impurezas al menos una vez, se emplean convencionalmente una pluralidad de etapas de tratamiento separadas. Normalmente se utiliza lavado de metanol para separar compuestos de azufre y dióxido de carbono. Estos procesos de lavado se aplican comercialmente para la retirada eficaz de CO₂ en contenidos de azufre bajos. Un lavado de metanol convencional funciona a temperaturas de aproximadamente -40 °C y, por lo tanto, requiere una energía abundante. Los compuestos de alquitrán (como naftaleno y benceno) se retiran normalmente mediante lavado físico adicional y carbonilos de metal mediante tratamiento térmico o lechos de protección.

65

Sumario de la invención

Es un objetivo de la presente invención eliminar al menos una parte de los problemas relacionados con la tecnología conocida.

5 En particular, la presente invención tiene como objetivo proporcionar un método de retirada eficaz de sulfuro de hidrógeno y otras impurezas, como NH₃, COS, HCN y pequeños compuestos de metal alcalino a partir de gas de síntesis.

10 La presente invención se basa sobre la idea de la absorción de impurezas, por ejemplo, compuestos de azufre (en particular, sulfuros, tales como H₂S), presentes en el gas de síntesis en una solución acuosa que contiene iones de metales y precipitando el compuesto de azufre absorbido con los iones de metales para formar sulfuro(s) de metales sólidos.

15 Es conocido en la técnica que el gas que contiene grandes volúmenes de sulfuro de hidrógeno se puede liberar del sulfuro de hidrógeno mediante la conducción en primer lugar de la corriente de gas a soluciones acuosas que contienen iones de cobre en agua para la absorción del sulfuro de hidrógeno y después la oxidación del sulfuro de cobre formado de este modo con aire o gas oxígeno para producir azufre elemental.

20 En esta tecnología conocida, que se desvela en el documento DE 2304497, el medio absorción acuoso contiene concentraciones bastante altas de iones de cobre (28,9 g de Cu en 1.400 ml de agua), y la absorción del sulfuro de hidrógeno llevada a cabo mediante el burbujeo del gas en el medio acuoso.

25 También se conoce en la técnica (EP0986432) que el azufre y/o azufre que contiene compuestos contaminantes puede retirarse de un flujo de gas, que también comprende CO₂ mediante un método que comprende las etapas de: poner el flujo de gas en contacto con un ion de metal seleccionado previamente en la forma de una solución de sal acuosa a un pH comprendido en el intervalo de entre aproximadamente -0,05 y aproximadamente 7,0, en el que el ion de metal y los contaminantes reaccionan juntos para formar una sal de metal sólida de los contaminantes que se separan por precipitación del flujo de gas. El ion de metal se escoge preferentemente de modo que el sulfuro de metal correspondiente del mismo es sustancialmente no soluble, en el que el metal se escoge del grupo que consiste sustancialmente en Zn, Fe, Cu, Ag, Pb, Cd, Co, Mg, Mn, Ni y Sn. Se proporcionan ejemplos sobre el uso de 1M ZnSO₄ y 1M CuSO₄ como líquidos de lavado. El documento WO 2004/072207 A1 desvela un método para la producción de gas de síntesis de alta calidad mediante pirólisis y gasificación de una materia prima de biomasa, en el que el gas de síntesis se convierte adicionalmente a un combustible de transporte mediante síntesis de Fischer-Tropsch. Se menciona que un gas de ese tipo comprende entre otros compuestos, compuestos de azufre y que ese lavado sería un medio apropiado para retirarlos. En conexión con la presente invención, se descubrió que los iones de metal, por ejemplo, iones de Cu²⁺, reaccionan rápido con H₂S en líquido a incluso concentraciones de iones de metales muy pequeñas. Normalmente, la concentración del compuesto de ion de metal de la solución de lavado depende de la solubilidad del sulfuro de metal correspondiente a una solución dada. La concentración de iones de metales para el cobre puede ser incluso inferior a aproximadamente 1.000 peso-ppm o inferior a aproximadamente 100 peso-ppm, calculada a partir del peso del líquido de absorción. Esto permite un concepto de proceso integrado muy eficaz y rentable para la retirada de H₂S y otras impurezas mencionadas anteriormente del gas de síntesis.

45 El líquido de absorción puede entrar en contacto con el gas que se va a purificar, por ejemplo, en una columna, tal como una columna de bandejas o de relleno, pero también pueden usarse otros dispositivos de contacto. El líquido de absorción puede aplicarse mediante pulverización o atomización, aunque no se excluye el burbujeo. Cuando se absorben compuestos sulfurosos para formar sulfuros de metal también se absorberán compuestos ácidos, tales como cloruro de hidrógeno. Además, la solución que contiene iones de metal acuosos puede aplicarse en forma acídica. En esta forma, será capaz de absorber tal como amoníaco (NH₃) y cloruro de hidrógeno (HCl), así como otras impurezas alcalinas y ácidas.

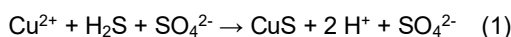
Más específicamente, la presente invención se caracteriza por lo que se indica en la parte caracterizadora de la reivindicación 1.

55 Se obtienen ventajas considerables mediante la invención. Por tanto, en el presente método novedoso se combinan fases de purificación separadas. Incluso la etapa de enfriamiento de gas puede combinarse. Las impurezas, como H₂S, COS, NH₃, HCl, algunos compuestos orgánicos y pequeñas partículas, son absorbidos en la solución de agua.

60 El presente proceso de absorción para esta aplicación específica proporciona también las siguientes ventajas: retirada de las impurezas descritas anteriormente y especialmente la casi completa retirada en H₂S mejora el siguiente proceso de lavado con metanol en términos de costes de energía reducidos debido a la retirada de H₂S a partir de metanol y costes de lecho de protección de H₂S antes del reactor FT.

El azufre de cobre acuoso precipita sulfuro de hidrógeno como sulfuro de cobre según la Fórmula I:

65



En general, la absorción de H_2S a partir de síntesis de gas en solución de $Me-SO_4$ -agua (done Me es un metal, en particular un metal de transición, tal como cobre, hierro, zinc o cobalto) es un proceso limitado de transferencia de masas. H_2S tiene que disolverse en la fase líquida donde la reacción de H_2S y $Me-SO_4$ se produce rápidamente. Los iones de Me^{2+} y H_2S tienen que estar presentes en una película líquida donde tiene lugar la reacción y la transferencia de masas de iones de H_2S y Me^{2+} en la película líquida están limitando las reacciones. La reacción de los iones de Me^{2+} con H_2S forma MeS , lo que precipitará como pequeños cristales eficazmente debido a la poca solubilidad del sulfuro en agua.

Los cristales se forman mediante nucleación y mecanismos de crecimiento de cristal. La tasa de nucleación y crecimiento de cristal depende de la supersaturación de iones de Me^{2+} y S^{2-} en la película. La transferencia de masas puede depender también de la tasa de nucleación, que afecta las concentraciones de Me^{2+} y S^{2-} .

También otros componentes en el gas de síntesis, como el CO_2 , NH_3 , se disuelven y se hacen reaccionar.

El pH del sistema de iones tiene que encontrarse dentro de un intervalo específico dependiendo del ion de metal usado. Como ejemplo, para el cobre, es decir, Cu^{2+} , el pH debe encontrarse aproximadamente dentro del intervalo de 1 a 5,2 para evitar la precipitación de otros compuestos distintos a CuS , como $CuCO_3$, $Cu(OH)_2$, y $(NH_4)_2SO_4$ dependiendo de la concentración de solución $CuSO_4$ -agua y de la composición de gas de síntesis y la presión total y temperatura.

Adicionalmente se precipita H_2S desde líquido como sulfuros con iones de metal. Puesto que la solubilidad de los sulfuros de metal es muy pequeña, pueden usarse concentraciones de iones de metal pobres y aún se consigue una precipitación eficaz.

La precipitación de sulfuros es un modo conveniente y más ventajosa de purificar H_2S distinta al lavado con metanol tradicional, ya que proporciona una fuerza motora adicional para la transferencia de masas de H_2S desde la fase gaseosa a líquida. Esto se debe al hecho de que las concentraciones de H_2S , HS^- y S^{2-} en la fase líquida se mantienen pequeñas debido a la precipitación de S^{2-} sulfuro de metal. Usando una solución de lavado ácida, también puede eliminarse por lavada del gas. El presente proceso puede usarse en una planta productora de composiciones de hidrocarburos que son adecuados como tal como combustibles diésel o que pueden procesarse en combustibles diésel. El lavado se lleva a cabo en un proceso multi-etapa, por ejemplo, mediante lavado contra corriente. En esa realización, puede extraerse un efluente acuoso que está en práctica totalmente libre de iones de metal derivados del líquido de lavado y que puede someterse a un tratamiento adicional en una planta de procesamiento de aguas residuales convencional.

A continuación, la presente invención se examinará en más detalle con la ayuda de una descripción detallada y haciendo referencia al dibujo adjunto de una columna de lavado para la retirada de impurezas, tales como H_2S , NH_3 y COS a partir de gas de síntesis para la síntesis de FT.

Breve descripción de los dibujos

Las Figuras 1 a 3 se refieren al Ejemplo 1:

La Figura 1 ilustra un experimento que comprende un gas que entra en contacto con una solución absorbente, aquí una solución de $CuSO_4$ acuosa, que une H_2S a la misma. En la figura, se desvela una relación de flujo molar de H_2S en la salida de la botella de lavado/ flujo molar de H_2S en la entrada de la botella de lavado como una función de tiempo [h:min]; el experimento se inició a las 9:33 y el último punto se midió a las 15:11;

La Figura 2 ilustra un experimento similar al descrito anteriormente con respecto a la Figura 1, que comprende un gas que está en contacto con una solución absorbente, aquí una solución de $CuSO_4$ acuosa, que une H_2S a la misma. En la figura, se desvela una relación de flujo molar de H_2S en la salida de la botella de lavado/ flujo molar de H_2S en la entrada de la botella de lavado como una función de tiempo [h:min]; el experimento se inició a las 9:53;

La Figura 3 ilustra un experimento adicional similar al de la Figura 1, que comprende un gas que está en contacto con una solución absorbente, aquí una solución de $CuSO_4$ acuosa, que une H_2S a la misma. En la figura, se desvela una relación de flujo molar de H_2S en la salida de la botella de lavado/ flujo molar de H_2S en la entrada de la botella de lavado como una función de tiempo [h:min]; el experimento se inició a las 10:43; La Figura 4 muestra las diversas concentraciones de gas del Ejemplo 2 y la concentración S de gas efluente como una función de la relación estequiométrica de Cu/S en la alimentación;

La Figura 5 es la corriente laminar de una realización de la invención; y

La Figura 6 muestra una vista lateral de la estructura de una cámara de pulverización como se ha descrito con más detalle en el Ejemplo 3.

Descripción detallada de realizaciones preferentes

Con tal de ordenar cabe señalar que las realizaciones preferentes se describen con particular referencia a sulfato de

cobre como un compuesto de sal de metal absorbente. Aunque el sulfato de cobre es muy eficaz y se prefiere en muchas realizaciones, las otras sales que se mencionan a continuación también pueden usarse en las mismas realizaciones.

- 5 Hasta el punto en que se indican los valores números e intervalos numéricos cabe señalar que los valores aproximados («aproximadamente») deben interpretarse como que también incluyen los valores exactos.

10 Como menciona anteriormente, la presente invención se refiere a la purificación de gas obtenido mediante la gasificación de una materia primera de biomasa. En particular, la presente invención proporciona un método de purificación de gas de gasificación (gas de síntesis) mediante la absorción de impurezas del gas de síntesis en un medio de absorción líquido que contiene iones de metal capaces de unir iones de sulfuro en sulfuros sólidos que tienen una baja solubilidad y que, por lo tanto, pueden precipitarse desde la solución. 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 unir iones de sulfuro de los compuestos de sulfuro presentes en el gas. La concentración de los cationes de metales de transición puede ser pequeña, por ejemplo, la solución acuosa tiene una concentración con respecto a los iones de metal de transición de aproximadamente 0,00001 M a aproximadamente 0,1 M, por ejemplo, de aproximadamente 0,00001 M a 0,01 M, en particular, de 0,00001 M a 0,01 M. Una parte significativa de las impurezas de sulfuro presentes y contenidas en las gas pueden convertirse en la forma de compuestos de sulfuro de metal de transición. Por lo tanto, los compuestos de sulfuro formados de este modo se precipitan preferentemente en la solución de lavado, por lo que las impurezas de sulfuro se retiran del gas. El gas purificado obtenido de este modo se separa de la solución acuosa.

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

30 En una realización preferente, los iones de metal, es decir, los cationes, de la solución de lavado provienen de metales de transición seleccionados entre el grupo de cobre, cinc, hierro y cobalto y mezclas de los mismos, en particular de cobre, zinc y hierro y mezclas de los mismos. Ventajosamente, los iones de metal de la solución de lavado comprenden cationes de metal bivalentes de cobre, zinc y hierro y mezclas de los mismos.

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

La concentración de la solución de lavado acuosa es normalmente de aproximadamente 0,00005 M a aproximadamente 0,005 M, preferentemente, de aproximadamente 0,0001 M a 0,001 M.

40 Para la preparación de soluciones de lavado adecuadas, las sales de metal solubles en agua de los cationes anteriormente mencionados pueden comprender un anión seleccionado entre el 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 los aniones derivados a partir de ácidos orgánicos simples (normalmente del tipo que no tienen más de 10 átomos de carbono, por ejemplo, 6 o menos átomos de carbono). Ejemplos de tales aniones son citrato, malonato y acetato y mezclas de los mismos.

45 Basándose en lo anterior, ejemplos no limitantes específicos 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.

50 Haciendo referencia a lo anterior, en una realización particularmente preferente, las combinaciones de cationes de metal y aniones se seleccionan de modo que la sal de metal obtenida es soluble en agua. La sal también puede ser una sal hidratada. Tales sales son normalmente hidratos de sal cristalinos con una o más moléculas de agua unidas de cristalización.

55 La solución de CuSO_4 puede prepararse bien disolviendo polvo de CuSO_4 en agua o haciendo reaccionar polvo de CuO con una solución de H_2SO_4 y agua. En el primer caso, el H_2SO_4 formado tiene que retirarse de cualquier fluido de lavado circulante. En el segundo caso, el H_2SO_4 formado reaccionará con CuO produciendo los iones de Cu^{2+} y SO_4^{2-} deseados. Adicionalmente, el polvo de Cu metálico con solución de agua de H_2SO_4 produce solución de agua de CuSO_4 e hidrógeno. 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 de metal.

65 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 1 a 50 bar (presión absoluta). Por tanto, el lavado puede llevarse a cabo a temperatura y presión ambiente (de 20 a 25 °C y 1 bar(a)), aunque es igualmente posible trabajar la presente tecnología a

temperaturas inferiores (de 10 a <20 °C) y a temperaturas elevadas (de >25 a 80 °C). La presión puede ser superior a 1 bar(a), por ejemplo, de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 50 bar(a).

5 Normalmente, el gas de síntesis obtenido a partir de la gasificación se recupera a una temperatura superior a la indicada anteriormente. Por lo tanto, en una realización, el gas de gasificación se enfría hasta una temperatura en el intervalo indicado anteriormente (de 10 a 80 °C) antes de ponerse en contacto con el líquido de lavado. Es posible recuperar parte del calor contenido en el gas de gasificación poniéndolo en contacto con un medio de enfriamiento, por ejemplo, con agua de enfriamiento, en un intercambiador de calor. La relación molar de catión de metal respecto a compuestos de sulfuro del gas que va a purificarse (es decir, la relación Me^{2+}/S de la alimentación) es normalmente superior a 1, preferentemente, de aproximadamente 1,4 a 6, en particular, de aproximadamente 1,5 a 10 aproximadamente 5,5, ventajosamente de aproximadamente 2 a aproximadamente 4,5.

Existen varias opciones para poner en contacto el gas de síntesis con el medio de absorción/líquido de lavado como aparecerá a partir de las realizaciones prácticas que se describen a continuación.

15 En una primera realización preferida, el contacto del gas de síntesis con el medio de absorción se produce mediante pulverización o atomización del medio de absorción en el gas. Preferentemente, el contacto del gas de síntesis con el medio de absorción se produce en la interfaz entre el gas y las gotas del medio de absorción.

20 En una segunda realización preferida, el gas que va a purificarse se burbujea en un tanque agitado que contiene la solución de absorción. Esta realización de un concepto de proceso alternativo se describe en más detalle en el Ejemplo 1.

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

30 Una manera de realizar el proceso de absorción química es usar el concepto de absorción por pulverización química combinado con una o más bandejas de tamiz por encima de la/s sección/secciones de la cámara de pulverización, tal como se describe y se muestra en el Ejemplo 3 y en la Figura 6.

35 Por tanto, en una realización particular basada en el tratamiento de cámara de pulverización, la solución de lavado se pone en contacto con el gas en una cámara de pulverización que tiene un eje central esencialmente vertical, alimentándose dicho gas en la cámara de pulverización desde la parte inferior o desde la parte superior y retirándose desde el extremo opuesto para avanzar en la dirección del eje central de la cámara de pulverización. La solución de lavado se alimenta 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. En una realización preferente hay de 1 a 10 zonas de pulverización, por ejemplo, de 2 a 5 zonas de pulverización en el dispositivo de contacto.

40 El gas se alimenta en la cámara de pulverización, por ejemplo, del tipo anterior, mediante distribuidores de gas dispuestos por debajo de la zona de pulverización más baja, y el sulfuro de metal se retira del absorbente junto con el líquido de lavado usado mediante una salida dispuesta en la parte inferior de la cámara.

45 Tras la absorción, el sulfuro de metal se separa y se toma para un tratamiento adicional. Para mencionar un ejemplo específico en el que se usa sulfato de cobre como sal soluble en agua para la preparación de la presente solución de lavado: Casi todos los iones de Cu^{2+} a partir de la unidad de lavado de $CuSO_4$ se precipitarán como cristales de CuS y se retirarán mediante filtración del efluente líquido de lavado.

50 Tras la absorción de los sulfuros, los cristales de CuS y la suspensión de $CuSO_4$ -agua del líquido de lavado en circulación y pueden alimentarse en la sección de lavado inferior con agua adicional. Parte del gas de síntesis se alimenta a la columna de lavado inferior, en la que casi todos los iones de Cu en el líquido de lavado de efluente se precipitarán.

55 En las realizaciones anteriores, la solución de lavado contiene menos de 1.500 peso-ppm como metal, por ejemplo, menos de 500 peso-ppm, preferentemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 450 peso-ppm, por ejemplo, de 15 a 400 peso-ppm, de una sal de cobre, en particular, sulfato de cobre.

60 Una unidad de lavado de iones de metal de transición también puede consistir en dos secciones de lavado de agua de Me^{2+} (nombrado siguiendo la dirección del flujo de gas), en la que una primera sección se hace funcionar con una dilución de lavado acuosa con iones de Me^{2+} y una segunda sección se hace funcionar con otro lavado acuoso en lugar de altamente concentrado con iones de Me^{2+} . La cantidad necesaria de iones de Me^{2+} se alimenta en la forma de una solución acuosa de Me^{2+} en la segunda sección y se circula. El gas de síntesis de la primera sección de lavado inferior se alimentará en la segunda sección de lavado superior en la que se retirará casi todo el H_2S en el gas de síntesis mediante lavado a contracorriente.

65 Este proceso se ilustra en la Figura 5.

La(s) primera(s) y segunda(s) sección/secciones puede(n) disponerse a lo largo de un eje vertical de una zona o dispositivo de contacto una encima de la otra. En una realización, le segunda(s) sección/secciones se coloca(n) por encima de la(s) primera(s) sección/secciones.

5 La cantidad necesaria de iones de Cu^{2+} se alimenta en la forma de una solución de agua acuosa de CuSO_4 en la segunda sección de lavado y se circula (corriente 4). El gas de síntesis de la primera sección de lavado inferior se alimentará en la segunda sección de lavado superior en la que se retirará casi todo el H_2S en el gas de síntesis mediante lavado a contracorriente, como se muestra también en la figura 5.

10 Por tanto, en el proceso multi-etapa anteriormente desvelado, en una primera etapa, el gas de entrada se pone en contacto con un líquido de lavado que es "pobre» en el sentido que contiene menos que una cantidad estequiométrica de iones de metal con respecto a los compuestos de sulfuro presentes. En una última etapa del proceso, el gas tratado se pone en contacto con un líquido de lavado que contiene un exceso de iones de metal con respecto a los compuestos de sulfuro presentes en el gas. Pueden existir de 2 a 30 etapas de lavado, sin embargo,
15 normalmente hay de 2 a 10, en particular de 2 a 5. En estas realizaciones, las soluciones de lavado contienen como metal, igual que anteriormente, normalmente menos de 1500 peso-ppm, por ejemplo, menos de 500 peso-ppm, preferentemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 450 peso-ppm, de una sal de cobre, en particular, sulfato de cobre, determinándose la concentración real basándose en la concentración de sulfuro en el gas a tratar en las diversas etapas.

20 Como se ha mencionado anteriormente, mediante un proceso del tipo mencionado anteriormente, puede extraerse un efluente acuoso de la primera etapa de lavado de gas que está en práctica totalmente libre de iones de metal derivados del líquido de lavado y que puede someterse a un tratamiento adicional en una planta de procesamiento de aguas residuales convencional.

25 Los resultados de purificación que usan iones de metales de transición en líquidos de lavado acuosos son muy buenos. El presente método es capaz de retirar una parte significativa del sulfuro de hidrógeno del gas. Al menos el 95 %, preferentemente al menos el 98 %, ventajosamente al menos el 99,5 % del sulfuro de hidrógeno se retira del gas.

30 Como resultado, en una realización preferente, la concentración de sulfuro de hidrógeno del gas purificado es de menos de aproximadamente 100 ppb en volumen, en particular, menos de aproximadamente 50 ppb en volumen.

35 El gas purificado tiene varios usos. Se puede usar para la producción de hidrógeno, metanol, etanol, dimetil éter o aldehídos, opcionalmente mediante hidroformulación o directamente usarse en motores para la producción de, por ejemplo, electricidad. También puede usarse para la producción de SNG (gas natural sintético).

40 El gas purificado también puede usarse para la producción de una composición de hidrocarburo que contiene hidrocarburos $\text{C}_4\text{-C}_{90}$, opcionalmente después de una purificación adicional. En particular, la composición de hidrocarburo puede producirse mediante un proceso de Fischer-Tropsch (FT).

La etapa de purificación de gas puede integrarse en un proceso de FT de modo que el proceso comprende las etapas de

- 45 - primer gasificar la materia prima, por ejemplo, mediante gasificación por soplado de oxígeno, para producir un gas que contiene como componentes principales monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno e hidrocarburos posiblemente junto con componentes inertes y como componente menor impurezas seleccionadas entre sulfuro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, amoníaco, cianuro de hidrógeno y sulfuro de carbonilo y mezclas de los mismos;
- 50 - a continuación alimentar el gas obtenido mediante gasificación de la materia prima en un reformador;
- reformar el gas para disminuir el contenido de hidrocarburos en un efluente gaseoso del reformador y convertir simultáneamente los componentes de alquitrán en CO , CO_2 y agua;
 - extraer el fluente gaseado desde una salida del reformador;
 - ajustar opcionalmente la relación de monóxido de hidrógeno-a-carbono del gas purificado;
- 55 - retirar una parte significativa de las impurezas del gas poniendo en contacto el gas con una solución de agua que consiste en una solución pobre ácida de iones de transición en agua;
- extraer el gas purificado;
 - ajustar opcionalmente la relación de monóxido de hidrógeno-a-carbono del gas purificado y
 - alimentar el gas obtenido de este modo en una zona de reacción de Fischer-Tropsch para producir una
- 60 composición de hidrocarburos en la presencia de un catalizador.

Preferentemente, se disuelve una sal de cobre en una solución acuosa para proporcionar el líquido de lavado para la aplicación anterior. La concentración de sal de cobre, tal como sulfato de cobre, en la solución de lavado es preferentemente de 1.500 pp-peso o inferior, en particular, de 100 a 1.200 ppm-peso, en una realización, inferior a
65 1000 peso-ppm, en particular, de aproximadamente 10 a aproximadamente 450 peso-ppm.

Para todas estas aplicaciones, el gas obtenido mediante gasificación por soplado con oxígeno de biomasa normalmente contiene monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno e hidrocarburos posiblemente juntos con componentes inertes.

5 La materia prima orgánica o materia prima del proceso es materialmente un material compuesto de materia biológica, es decir, de una materia de origen vegetal o animal. En el presente contexto, el término «biomasa» se usará para designar cualquier materia prima.

10 Una característica típica de los materiales de materia prima del presente proceso es que contienen carbono, en particular, superior a aproximadamente el 20 %, preferentemente superior a aproximadamente el 30 %, de forma ventajosa, superior a aproximadamente el 40 % en materia seca. La materia prima de biomasa se selecciona preferentemente entre plantas anuales o perennes y partes y restos de las mismas, tales como madera, virutas de madera y partículas (serrín, etc.), restos forestales y aclareos; restos agrícolas, tales como paja, aclareos de oliva; cultivos energéticos, tales como sauce, heno energético, *Miscanthus*; y turba.

15 Sin embargo, también es posible usar diversos materiales residuales, tales como combustible derivado de residuos (RDF); residuos de serrerías, madera contrachapada, muebles y otros residuos forestales mecánicos; y pastas de residuos (incluyendo residuos industriales y municipales). Además de dichos materiales de origen vegetal, se pueden usar también diversos productos animales tales como grasas y ceras.

20 Además, el aceite de pirólisis producido a partir de biomasa y residuos de licores para procesos de fabricación de pasta son una alimentación bio-basada adecuada para la gasificación.

25 La biomasa se gasifica generalmente en un gasificados con oxígeno soplado en un reactor de lecho fluidizado o un reactor de lecho fluidizado circulante (CFB) a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 500 a aproximadamente 900 °C. El lecho en circulación se forma mediante un material de lecho de gránulos o partículas, tal como silicato de aluminio (por ejemplo, arena) o un material inorgánico similar. Preferentemente, la biomasa se muele o tritura a un tamaño de partícula o grano promedio inferior a aproximadamente 5 mm, preferentemente inferior a aproximadamente 2 mm, en particular, no más de 1 mm antes de la gasificación. Se alimenta normalmente en el reactor con un contenido de humedad inferior al 15 % en peso, preferentemente el 10 % en peso o inferior. La gasificación puede fomentarse añadiendo corriente, aire u oxígeno en el reactor, obteniéndose resultados particularmente ventajosos con oxígeno y oxígeno en combinación con corriente.

35 Dependiendo de la biomasa y la temperatura y de la concentración de oxígeno, la «conversión de carbono», es decir, la conversión de carbono elemental contenido en la materia prima en compuestos ligeros, hidrocarburos y alquitrán, es superior al 70 %, preferentemente superior al 75 %, en particular superior al 80 % en peso del carbono en la materia prima.

40 Mediante la gasificación, se produce un gas que contiene monóxido de carbono, hidrógeno y dióxido de carbono como componentes principales junto con algo de agua o corriente. El gas se recupera. Puede usarse en el proceso de Fischer-Tropsch para producir hidrocarburos mediante la reacción de monóxido de carbono con hidrógeno en presencia de un catalizador para convertir al menos una parte significativa del monóxido de carbono e hidrógeno contenido en el gas en una composición de hidrocarburos que contiene hidrocarburos C₄-C₉₀. La composición de hidrocarburos obtenida de este modo se recupera y somete a un procesado adicional.

45 En el caso de cera e hidrocarburos similares que son sólidos o semisólidos a temperatura ambiente y, generalmente, también en el caso de cualquier hidrocarburo de alto peso molecular, la composición de hidrocarburos de FT se procesa adicionalmente mediante hidrotreamiento, tal como hidroisomerización, con gas de hidrógeno a una temperatura aumentada en presencia de un catalizador para producir una composición de hidrocarburos adecuada como un hidrocarburo de clase diésel o como composición a partir de la cual puede producirse tal hidrocarburo. Normalmente, el hidrotreamiento (por ejemplo, hidroisomerización) con gas de hidrógeno se realiza a una temperatura de aproximadamente 300 °C en un reactor de lecho fijo. El catalizador es normalmente un catalizador de metal con soporte o sin soporte, por ejemplo, níquel o carbono.

50 En un reactor de gasificación convencional, se produce un gas de producto que muestra una relación molar de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono de 0,5 a 1,5. En particular, gasificación de una madera, una planta anual o una materia prima de turba producirá tras la gasificación en presencia de gas de oxígeno un gas de producto en el cual la relación molar de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono es de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1,1. En la práctica, la relación molar de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono necesita aumentarse a aproximadamente 2 antes de la reacción de FT. Por este motivo, existe la necesidad de una etapa separada en la cual la relación se aumente, llevándose a cabo dicha etapa como máximo inmediatamente antes o incluso simultáneamente con la reacción de Fischer-Tropsch.

65 La etapa de poner en contacto el gas con la solución de lavado es precedida por el menos una etapa de purificación del gas. Esta realización puede combinarse con cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente.

Al menos una de las anteriores etapas de purificación se selecciona de forma ventajosa entre el grupo de filtración, filtración de membrana, absorción por cambio de presión y lavado con un líquido capaz de, por ejemplo, absorber dióxido de carbono.

5 Parte experimental

Ejemplo 1

10 Los ensayos de absorción semicontinuos de retirada de H₂S, que usan sulfato de cobre (CuSO₄) acuoso como modelo absorbente

Materiales y procedimientos

15 Los experimentos de absorción se llevaron a cabo usando un equipamiento de microrreactor para la reacción de WGS.

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

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

25

Tabla 1. Composición de alimentación básica.

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

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

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

40 En los experimentos de absorción llevados a cabo en el laboratorio en una botella de lavado de gas burbujeada descrita anteriormente, se llevó a cabo el siguiente programa de ensayo, tal como sigue:

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

Resultados

50 Las tasas de alimentación de distintos compuestos de impurezas en el gas de síntesis que entraban en el reactor de WGS en los experimentos fueron:

- Ensayo 1: concentración de CuSO₄ al 0,01 % en peso, concentración de H₂S en el gas de alimentación de 500 ppm_v,
- Ensayo 2: concentración de CuSO₄ al 0,01 % en peso, concentración de H₂S en el gas de alimentación de 500 ppm_v, NH₃ de 800 ppm_v, COS de 85 ppm_v
- Ensayo 3: concentración de CuSO₄ al 0,0051 % en peso, concentración de H₂S en el gas de alimentación de 500 ppm_v, NH₃ de 800 ppm_v, COS de 85 ppm_v

60 El flujo molar de H₂S en salida de botella de lavado / flujo molar de H₂S en entrada de botella de lavado en distintos experimentos se muestra como función de tiempo en las Figuras 1-3:

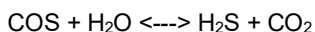
Conclusiones

El CuSO_4 era capaz de retirar 500 ppm de H_2S (fracción molar) completamente del gas de alimentación tanto con soluciones de agua al 0,01 como al 0,005 % en peso. El producto es depósito de CuS sólido. Un pH demasiado alto dio como resultado la deposición de, por ejemplo, carbonatos o hidróxidos de metal, caso en el que se retiró poco o nada de sulfuro de hidrógeno. La formación de carbonato también depende de la presión parcial de CO_2 . Un pH demasiado bajo dio como resultado ninguna formación de depósito, caso en el que no se retiraba ningún sulfuro de hidrógeno (resultados no mostrados). El NH_3 en la alimentación no influyó en la retirada de H_2S mediante sulfato de cobre.

Con respecto a los resultados descritos en las figuras cabe señalar que la configuración experimental fue la siguiente: la botella de solución de lavado de sulfato de cobre se colocó entre dos enfriadores de producto de reactor y metro de flujo de gas volumétrico de tipo tambor. Al abrir las válvulas se podría hacer fluir el gas a través de la solución de agua de CuSO_4 y a después de esto al GC-MS y, posteriormente, el gas se llevó al metro de flujo de gas volumétrico de tipo tambor para ventilarlo. El primer punto que se muestra gráficamente es a partir del punto de tiempo inmediatamente antes de que el gas se condujera a la botella de CuSO_4 . En ese punto de tiempo, la precipitación de CuS aún no es detectable. A continuación, una serie de 4 muestras se tomó a los 7 minutos, después de un corto descanso se tomó una nueva serie de 4 muestra a los 7 minutos, etc.

Los puntos en las figuras en las que la concentración de H_2S es 0 indican puntos en los que todo el H_2S se retira del gas. Justo después de que todo el cobre se ha agotado y la concentración de H_2S aumenta de nuevo.

Algunos ensayos han contenido COS en la alimentación. Habiendo pasado el reactor de WGS se ha hidrolizado completamente en práctica puesto que la alimentación también contiene agua:



A continuación, hay más H_2S en la alimentación del lavado de CuSO_4 que la cantidad de H_2S alimentada en el sistema. Este efecto podría observarse en el análisis en la cantidad de efluente de COS de 0-3 ppm_v.

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

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

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

Absorbente:

- absorbente de lecho empacotado, metal de empacotado, 2 pulgadas o 50 mm, área de superficie de 100 m^2/m^3 ,
- altura: 9 m, diámetro de 0,1 m.

Gas de alimentación:

- velocidad de alimentación: 50-60 kg/h
- presión de 30 bar, temperatura de 25 °C
- composición/% molar: CO 21, CO_2 30, H_2 31, CH_4 3, N_2 15, H_2S 140 ppm, naftaleno 100 ppm, benceno 1.200 ppm y trazas de NH_3 y COS.

Alimentación de absorbente:

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

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

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

Ejemplo 3**Columna de absorción de lavado para retirada de H₂S**

5 Puede diseñarse una columna de absorción tal como se muestra en la Figura 6 adjunta. En el siguiente proceso se describirá con referencia en particular a la realización del dibujo, aunque cabe señalar que los detalles específicos de la columna de absorción no se interpretan como limitantes para el uso de una columna de absorción de lavado en la presente invención.

10 Una columna de absorción de lavado 21 consiste en una unidad de eliminador de vaho de placa perforada 25 seguido por una sección de absorción de pulverización y un distribuidor de entrada de gas 29 en la parte inferior de la cámara de pulverización. La columna puede tener la placa perforada 26, 27 y 28, tal como se indica, y secciones de pulverización 22, 23 y 24 en serie para aumentar la eficacia de lavado y absorción.

15 Se alimenta una solución de CuSO₄-agua muy pobre, inferior a 500 peso-ppm en la cámara de pulverización 21 sobre una placa perforada 26 sobre la parte superior de la cámara y se pulveriza en la cámara de pulverización por debajo de la placa perforada mediante un sistema de boquillas de pulverización específico 22, donde tiene lugar una transferencia de masas eficaz entre las gotas de líquido pulverizadas y el gas. Los componentes de sulfuro están reaccionando en fase líquida rápidamente con Cu²⁺ a concentraciones de iones muy pequeñas.

20 El sistema de boquillas de pulverización está especialmente diseñado para permitir una fase de gotas de CuSO₄-agua densa y homogénea tenga un contacto eficaz con el gas de síntesis que entra.

25 Las boquillas funcionan preferentemente en serie a distintos niveles en la columna. El gas de síntesis descrito anteriormente se alimenta en el reactor a través de distribuidores de gas 29 a partir de la parte inferior de la cámara. Las moléculas de H₂S en el gas de síntesis están en contacto de forma eficaz con las gotas de líquido pulverizado permitiendo una transferencia de masas eficaz de H₂S en fase líquida y una reacción rápida con los iones de Cu²⁺ en gotas que generan CuS y H₂SO₄ según la reacción:



La mayoría del líquido como gotas pulverizadas golpean la pared de la cámara y caen al fondo.

35 Una parte de las pequeñas gotas pulverizadas se arrastran con el gas a separar a partir del gas sobre la placa de bandejas sobre la parte superior de la cámara de pulverización.

El CuS se separa como un sólido cristalizado en la unidad de separación de CuS. La unidad de separación podría ser una cubeta con ajuste de CuS, hidrociclón y una unidad de centrifugación o filtrado.

40 El gas de escapa después del proceso de absorción de H₂S contiene menos de 50 ppb vol. de H₂S, y no se necesita necesariamente ningún lecho de protección extra para la retirada de H₂S adicional para la síntesis de FT.

En lugar de iones Cu también pueden usarse otros metales para formar sulfuros de muy baja solubilidad. Hierro y zinc son tales. Pueden utilizarse los catalizadores de FT (Fe, Co) usados.

45 Ventajas de usar una columna de absorción de lavado:

50 Se obtiene en general una cantidad de ventajas usando una columna de absorción de lavado, entre la que se incluye la columna de absorción de lavado específica que se muestra en el dibujo. Por tanto, muy bajas concentraciones de iones de Cu²⁺ reaccionan rápido con la fase líquida de H₂S. Este hecho permite un concepto de proceso muy eficaz y

rentable para la retirada de H₂S y otras impurezas mencionadas anteriormente a partir de gas de síntesis a menos de 20 ppb en volumen. H₂S se hace reaccionar químicamente con CuSO₄ formando CuS sólido y ácido sulfúrico. El CuS es fácil de separar como un sólido a utilizar como materia primera en la industria del cobre. El CuS formado puede usarse en la preparación de cobre metálico u otros compuestos de cobre. El proceso de retirada de H₂S que se desvela en el presente documento es muy eficaz y no necesita lechos de retirada de H₂S extra para la síntesis de FT. Una unidad de pulverización permite la transferencia de masas eficaz de H₂S en gotas y un tamaño de reactor relativamente bajo. Gran parte de la transferencia de masas eficaz tiene lugar inmediatamente después de la pulverización.

60

REIVINDICACIONES

1. Un método de purificación de gas obtenido mediante gasificación de una materia prima de biomasa para producir un gas que contiene un componente principal seleccionado entre monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno, hidrocarburos y mezclas de los mismos y un componente menor seleccionado entre sulfuro de hidrógeno y opcionalmente entre el grupo de cloruro de hidrógeno, amoniaco, sulfuro de carbonilo, cianuro de hidrógeno y mezclas de los mismos, que comprende las etapas de
- poner en contacto el gas con una solución de lavado acuosa ácida de iones de metal de transición capaz de unirse a iones de sulfuro,
 - unir una parte significativa de las impurezas de sulfuro de hidrógeno contenidas en el gas a compuestos de sulfuro de metal de transición prácticamente insolubles para retirar del gas impurezas de sulfuro de hidrógeno; y
 - separar de la solución acuosa el gas purificado obtenido de este modo;
- llevándose a cabo la retirada de H₂S del gas mediante el lavado efectuado en un proceso multietapa, en el que en una primera etapa, el gas de entrada de la primera etapa se pone en contacto con un líquido de lavado que contiene menos de una cantidad estequiométrica de iones de metal con respecto a los compuestos de sulfuro 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 de metal con respecto a los compuestos de sulfuro presentes en el gas.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el sulfuro de metal producido se precipita en la solución acuosa y opcionalmente se recupera.
3. El método según las reivindicaciones 1 o 2, en el que los iones de metal de la solución de lavado provienen de metales de transición seleccionados entre el grupo de cobre, cinc, hierro y cobalto y mezclas de los mismos, en particular de cobre, zinc y hierro y mezclas de los mismos, preferentemente los iones de metal de la solución de lavado comprenden iones de metal bivalentes de cobre, zinc y hierro y mezclas de los mismos, y en donde preferentemente la solución de lavado acuosa tiene preferentemente un pH de aproximadamente 1 a aproximadamente 6,5, en particular, de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 5,5.
4. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la solución acuosa se prepara mediante la disolución de aproximadamente 1 a 10.000 partes, preferentemente de aproximadamente 50 a 5.000 partes en peso de una sal de metal en 1.000.000 partes en peso de agua.
5. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la concentración de la solución de lavado acuosa con respecto a la de el/los ion(es) de metal de transición es de 0,00001 M a 0,1 M, por ejemplo, de 0,00001 M a 0,01 M, normalmente, aproximadamente de 0,00005 M a 0,005 M preferentemente de aproximadamente 0,0001 M a 0,001 M.
6. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la relación molar del ion de metal con respecto a compuestos de sulfuro del gas a purificar es superior a aproximadamente 1, preferentemente, de aproximadamente 1,4 a 6, en particular, de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 5,5, ventajosamente de aproximadamente 2 a aproximadamente 4,5.
7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de poner en contacto el gas con la solución de lavado comprenden pulverizar gotas de la solución de lavado en el gas, mantenido en la fase gaseosa, y precipitando el compuesto de azufre absorbido en la forma de un sulfuro de metal sólido en las gotas de la solución de lavado y en el que preferentemente la solución de lavado se pone en contacto con el gas en una cámara de pulverización que tiene un eje central esencialmente vertical, alimentándose dicho gas en la cámara de pulverización para avanzar en la dirección del eje central de la cámara de pulverización y alimentándose la solución de lavado a través de boquillas de pulverización dispuestas como una o más zonas de pulverización a lo largo del eje central a diferentes alturas en la cámara de pulverización.
8. El método de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el gas se alimenta en la cámara de pulverización mediante distribuidores de gas dispuestos por debajo de la zona de pulverización más baja, y el sulfuro de metal se retira del reactor junto con el líquido de lavado usado a través de una salida dispuesta en la parte inferior de la cámara.
9. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la solución de lavado contiene menos de 1.500 peso-ppm como metal, preferentemente menos de 1000 peso-ppm, en particular, de aproximadamente 10 a aproximadamente 450 peso-ppm, de una sal de cobre, de forma ventajosa, sulfato de cobre.
10. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que una parte significativa del sulfuro de hidrógeno se retira del gas, en particular, al menos el 95 %, preferentemente al menos el 98 %, de forma ventajosa, al menos el 99,5 %, del sulfuro de hidrógeno se retira del gas.
11. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración de sulfuro de

hidrógeno del gas purificado es de menos de aproximadamente 100 ppb en volumen, en particular, menos de aproximadamente 50 ppb en volumen.

5 12. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gas se pone en contacto con la solución de lavado a una temperatura en el intervalo de 10 a 80 °C y a una presión en el intervalo de 1 a 50 bar(a) y en el que preferentemente la etapa de poner en contacto el gas con la solución de lavado es precedida por el menos una etapa de purificación del gas.

10 13. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la retirada de H₂S del gas se lleva a cabo mediante el lavado efectuado en un proceso multietapa mediante lavado contracorriente.

15 14. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gas purificado se usa para producir hidrógeno, SNG (gas natural sintético), metanol, éter de dimetilo o aldehídos opcionalmente mediante hidroformulación, o el gas purificado, opcionalmente después de etapas de procesamiento adicionales, se usa para la producción de una composición de hidrocarburo que contiene hidrocarburos C₄-C₉₀, por ejemplo, el gas purificado, opcionalmente después de etapas de procesamiento adicionales, se usa para la producción de una composición de hidrocarburos mediante un proceso de Fischer-Tropsch.

20 15. El método de acuerdo con la reivindicación 14, que comprende las etapas de

- gasificar la materia primera de biomasa para producir un gas que contiene como componentes principales monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno e hidrocarburos posiblemente junto con componentes inertes y como componente menor impurezas seleccionadas entre sulfuro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, amoníaco, cianuro de hidrógeno y sulfuro de carbonilo y mezclas de los mismos;
- 25 - alimentar a un reformador el gas obtenido mediante gasificación de la materia prima de biomasa;
- reformar el gas para disminuir el contenido de hidrocarburos en un efluente gaseoso del reformador;
- extraer el fluente gaseoso desde una salida del reformador;
- ajustar opcionalmente la relación molar de monóxido de carbono a hidrógeno del gas purificado;
- 30 - retirar del gas una parte significativa de las impurezas poniendo en contacto el gas con una solución de lavado que consiste en una solución pobre de iones de transición en agua;
- extraer el gas purificado;
- ajustar opcionalmente la relación molar de monóxido de carbono a hidrógeno del gas purificado, y
- alimentar el gas obtenido de este modo a una zona de reacción de Fischer-Tropsch,

35 en el que la concentración de sal de cobre, tal como sulfato de cobre, en la solución de lavado es preferentemente de 1.500 pp-peso o inferior, en particular, de 100 a 1.200 ppm en peso como cobre.

40 16. El método según la reivindicación 15, que comprende la producción de una composición de hidrocarburos que es sólida o semi-sólida a temperatura ambiente y la producción adicional de la composición de hidrocarburos mediante hidrotratamiento, tal como hidroisomerización, con gas de hidrógeno a una temperatura aumentada en presencia de un catalizador para producir una composición de hidrocarburos adecuada como un hidrocarburo de clase diésel o como composición a partir de la cual puede producirse tal hidrocarburo.

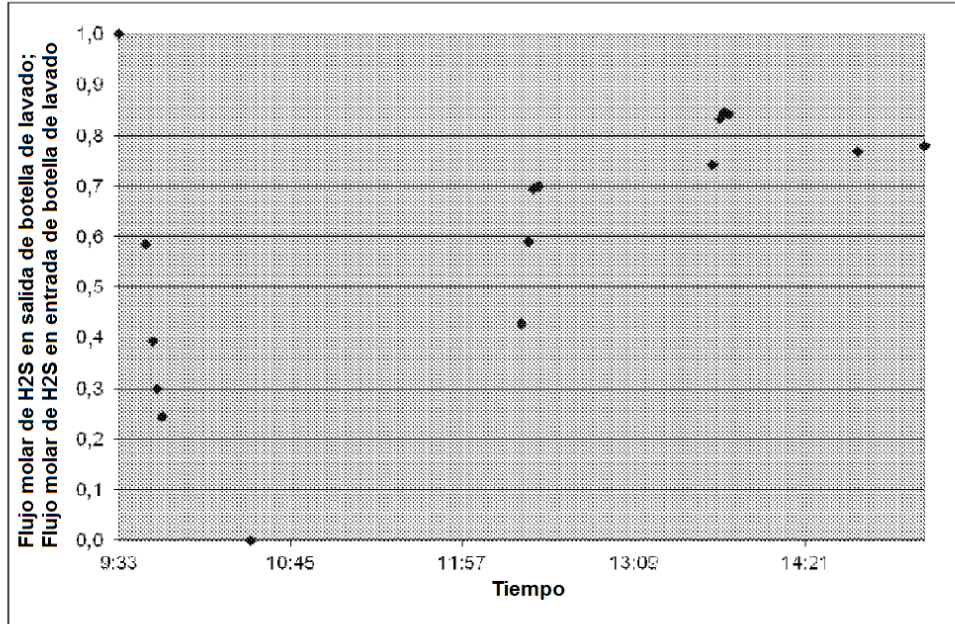


Fig. 1

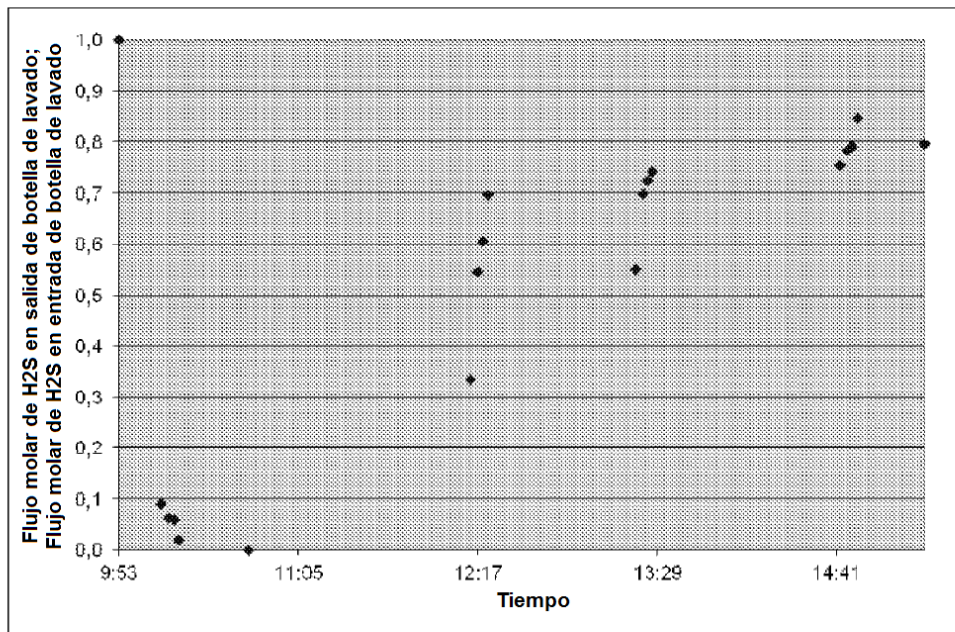


Fig. 2

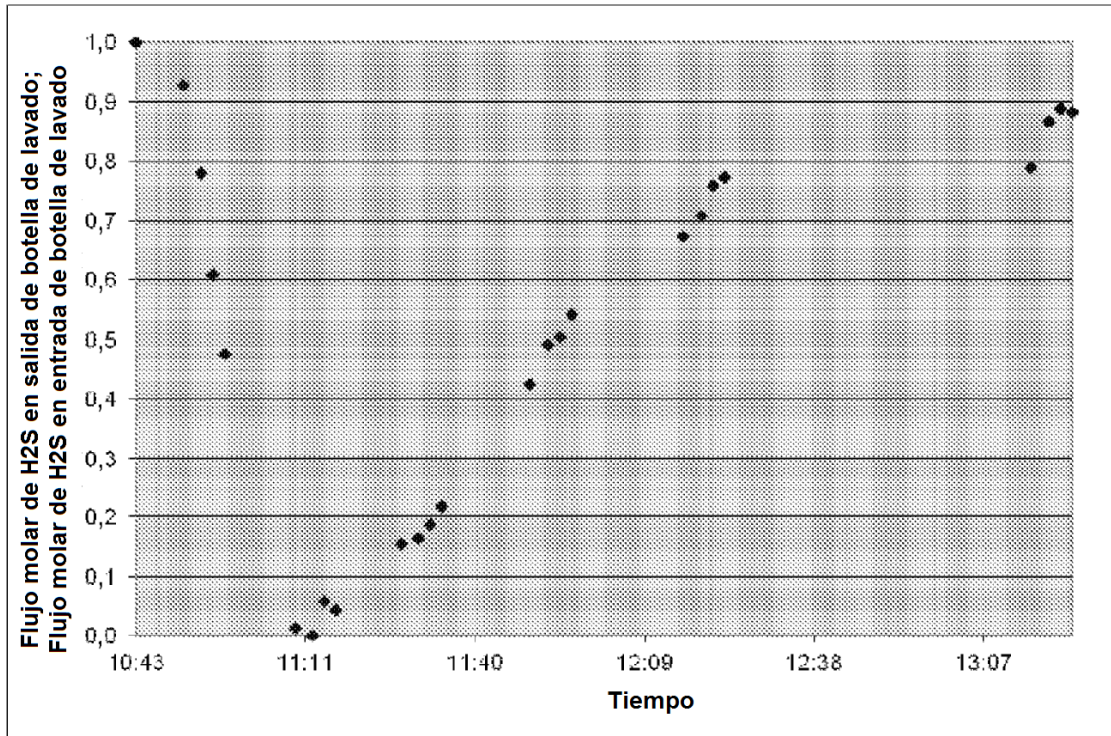


Fig. 3

Fecha/hora		Alimentación de gas						Recipiente	Solución de CuSO4			Producto
		FI-042	ave	n, húmedo	n, seco	x, H2S	n, H2S		w, CuSO4, L	m, L estequiom.	m, L	
		kg/h	kg/kmol	kmol/h	kmol/h	ppm-vol.	kmol/h	% masa	kg/h	kg/g	estequiom.	ppb-vol.
14,7	12:05	57	23	2,48	2,47	137	0,000338	0,138	39,16	58,50	1,46	2900
14,7	14:50	56	23	2,43	2,42	147	0,000356	0,138	41,28	88,50	2,14	2000
14,7	18:40	55	23	2,39	2,38	146	0,000347	0,138	40,27	133,50	3,32	1300
14,7	23:50	62	23	2,70	2,68	133	0,000357	0,082	69,51	313,50	4,51	90
14,7	0:15	60	23	2,61	2,60	128	0,000332	0,082	64,74	163,50	2,53	2000
14,7	2:00	61	23	2,65	2,64	127	0,000335	0,082	65,30	238,50	3,65	1300

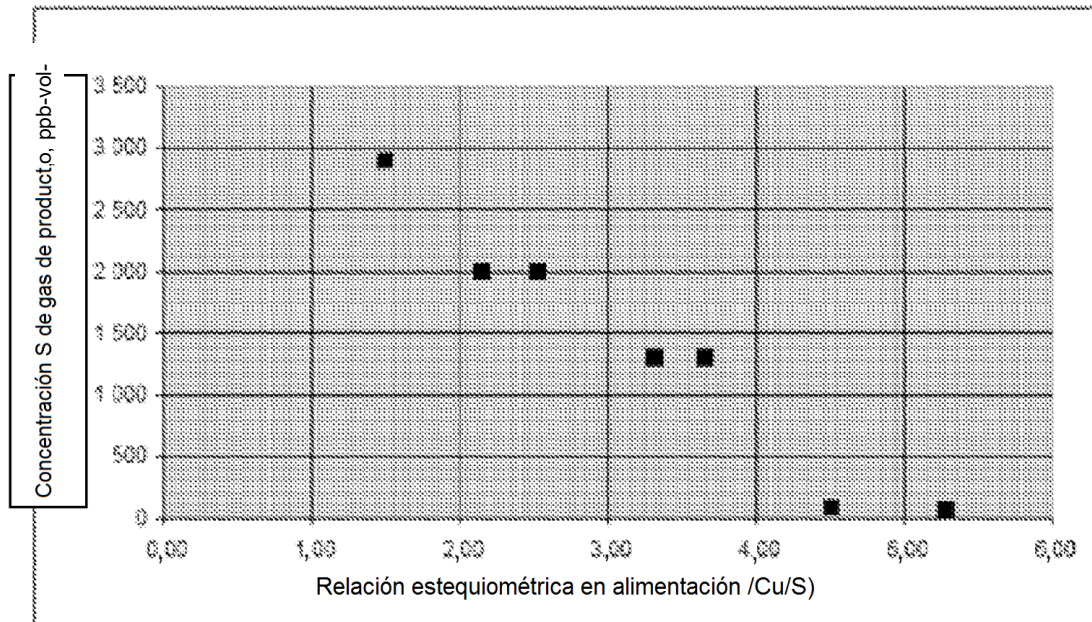


Fig. 4

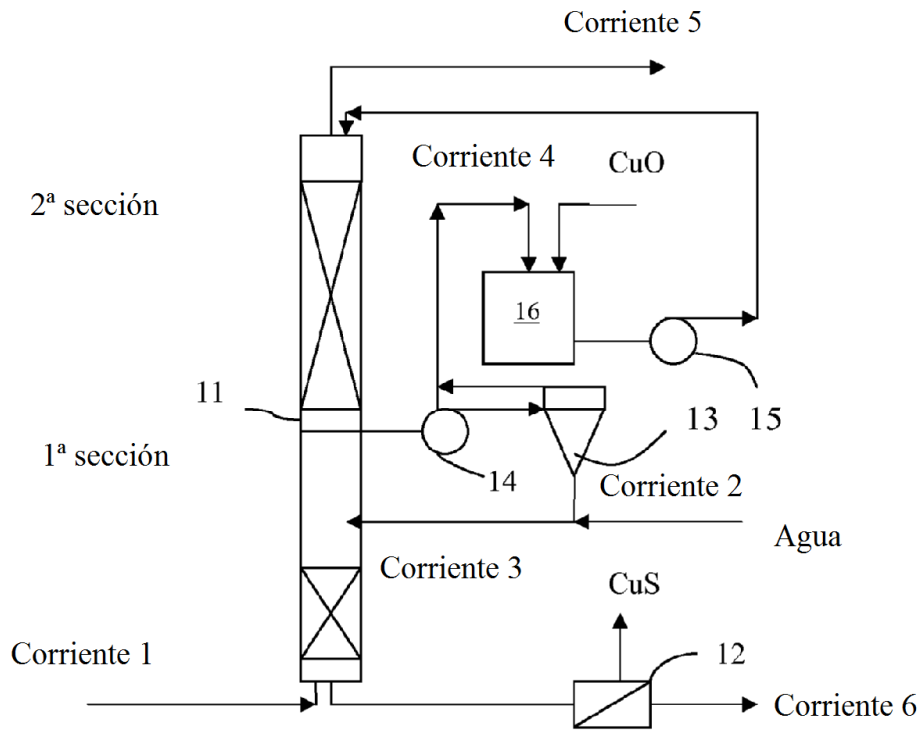


Fig. 5

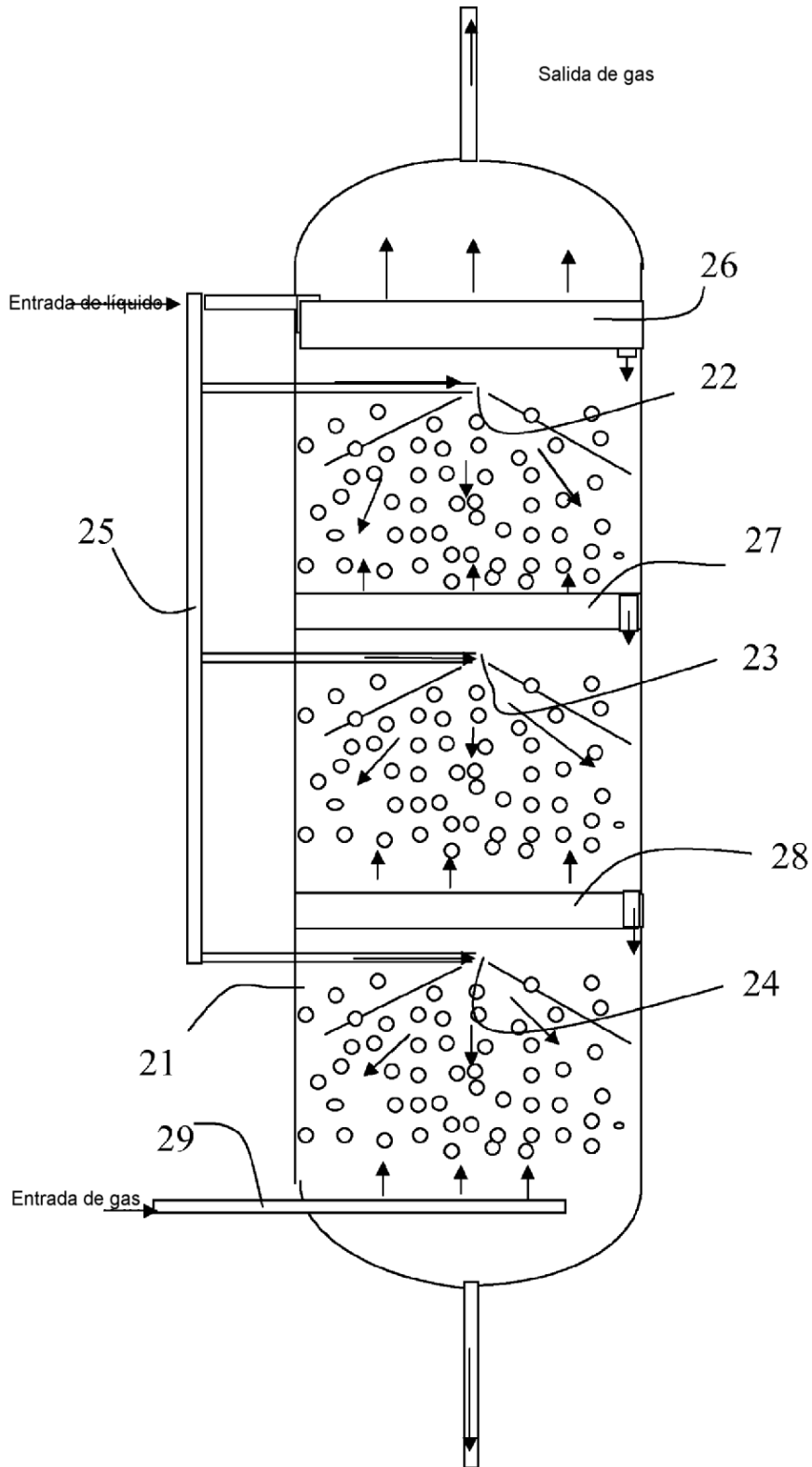


Fig. 6