

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 904**

51 Int. Cl.:

<b>C01B 17/05</b>	(2006.01)
<b>C01B 17/06</b>	(2006.01)
<b>B01D 53/84</b>	(2006.01)
<b>C02F 3/34</b>	(2006.01)
<b>C02F 3/22</b>	(2006.01)
<b>C02F 3/30</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.09.2014 PCT/NL2014/050660**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.04.2015 WO15047091**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2014 E 14784546 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018 EP 3049367**

54 Título: **Proceso para eliminar sulfuro de una solución acuosa**

30 Prioridad:

**26.09.2013 EP 13186184**

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

**20.03.2019**

73 Titular/es:

**PAQUES I.P. B.V. (100.0%)  
Tjalke de Boerstrjitte 24  
8561 EL Balk, NL**

72 Inventor/es:

**VAN ZESSEN, ERIK;  
JORNA, ANTONIUS JOHANNES;  
VELLINGA, SJOERD HUBERTUS JOZEF y  
DIJKMAN, HENDRIK**

74 Agente/Representante:

**TOMAS GIL, Tesifonte Enrique**

ES 2 704 904 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Proceso para eliminar sulfuro de una solución acuosa

## 5 Campo de la invención

[0001] La invención se refiere a un procedimiento para eliminar sulfuro de una solución acuosa que comprende sulfuro, donde la solución acuosa está sujeta a bacterias que oxidan sulfuro en presencia de oxígeno en un reactor para oxidar sulfuro a azufre elemental.

10

Antecedentes de la invención

15

[0002] Resulta bien conocido eliminar compuestos sulfúricos tales como sulfuro de hidrógeno, óxidos sulfúricos, disulfuro de carbono y mercaptanos de alquilo inferior de flujos gaseosos mediante la depuración del flujo gaseoso en una torre de absorción con una solución de lavado acuosa, tal como por ejemplo una solución de carbonato sódico o potásico. Así, se obtiene un flujo gaseoso purificado y una solución de lavado cargada con sulfuro, opcionalmente después de la reducción de óxidos sulfúricos disueltos en el sulfuro.

20

[0003] En la WO92/10270 se describe un proceso donde una solución acuosa que contiene sulfuro obtenida de la depuración de un efluente gaseoso que contiene sulfuro está sujeta a bacterias que oxidan sulfuro en presencia de oxígeno en un reactor para oxidar el sulfuro a azufre elemental e hidróxido.

25

[0004] En la WO94/29227 se describe un proceso para la oxidación de sulfuro a azufre elemental con bacterias que oxidan sulfuro en un reactor tipo bucle de puente aéreo donde se mantiene una circulación vertical mediante un flujo de gas que contiene oxígeno.

30

[0005] En un proceso para la oxidación biológica de sulfuro, resulta importante minimizar la producción no deseada de sulfato y para maximizar la producción deseada de azufre elemental. Se sabe que la formación de azufre elemental sobre sulfato se puede promover controlando el suministro de oxígeno.

35

[0006] En la WO98/04503 se describe un proceso para el tratamiento biológico de una solución cáustica consumida que comprende sulfuros en un reactor aeróbico que contiene bacterias que oxidan azufre donde se controla el potencial de redox en el reactor. En el proceso de la WO98/04503, se controla la reacción que oxida sulfuro, es decir, la formación de sulfuro elemental se promueve sobre la formación de sulfato, ajustando el potencial de redox del medio de oxidación a un valor por debajo de -300 mV.

40

[0007] Fuera del campo de tratamiento bacteriano de soluciones acuosas, la WO01/27042 es específicamente afectada con el tratamiento de fluidos de proceso que contienen partículas sólidas. En la WO01/27042 se describe un equipo con una cámara de tratamiento que tiene al menos dos regiones interiores donde las entradas de burbujas de gas y entrada de líquido y conductos de salida están dispuestas de manera que el fluido de proceso se provoca para que siga circulando (en espiral) por caminos en direcciones opuestas (en el sentido de las agujas del reloj o a la inversa) a lo largo de la longitud de cámara. Las entradas de burbujas que transmiten la circulación están dispuestas en una pluralidad de filas para crear una "cortina" de burbujas entre dos regiones de circulación opuestas, de manera que el fluido de proceso debe pasar a través de la cortina de burbujas en su tránsito a través del vaso, por lo cual cualquier partícula sólida relativamente densa, al pasar a través de la cortina de burbuja, experimentará una reducción significativa en la flotabilidad, cayendo así en una región de colección de sólidos dispuesta entre las filas de entrada de burbujas.

45

50

[0008] Hay una necesidad en la técnica de mejorar procesos para la oxidación de sulfuro usando bacterias que oxidan sulfuro, controlando además la reacción de oxidación, en particular, para evitar reacciones abióticas no deseadas tales como la formación de tiosulfato debido a concentraciones de sulfuro localmente altas en el reactor.

55

Resumen de la invención

60

[0009] Se acaba de descubrir que la formación de azufre elemental sobre la formación de tiosulfato en un proceso para la oxidación de sulfuro mediante bacterias que oxidan sulfuro se ha mejorado de manera importante creando, en una zona de reacción que contiene bacterias que oxidan sulfuro en un medio de reacción acuoso y que no comprende paredes de separación que se extienden verticalmente, zonas aireadas y no aireadas e inyectando el flujo de alimentación que contiene sulfuro en una zona no aireada. Se ha descubierto que creando así zonas no aireadas y aireadas que no necesitan ser separadas entre sí mediante dispositivos interiores del reactor que se extiende verticalmente, se produce la circulación suficiente de medio acuoso para diluir rápidamente la concentración sulfúrica que entre en el reactor. Así, la concentración sulfúrica en el medio de reacción es suficientemente baja para minimizar la formación de tiosulfato no deseado.

65

[0010] Por consiguiente, la presente invención se refiere a un procedimiento para eliminar sulfuro de una solución acuosa que comprende sulfuro, donde la solución acuosa está sujeta a bacterias que oxidan sulfuro en presencia de oxígeno en un reactor para oxidar sulfuro a azufre elemental, el proceso comprende:

- a) proporcionar la solución acuosa que comprende sulfuro;
- b) suministrar un gas que contiene oxígeno molecular al reactor con las bacterias que oxidan sulfuro en un medio acuoso, de manera que una o más zonas aireadas y una o más zonas no aireadas se crean en el medio acuoso con flujo líquido ascendente en las zonas aireadas y flujo líquido descendente en las zonas no aireadas;
- c) suministrar el sulfuro que comprende solución acuosa al reactor inyectando la solución acuosa en la una o más zonas no aireadas,

donde la primera o más zona(s) aireada(s) no están separadas de la primera o más zona(s) no aireada(s) mediante el interior del reactor que se extiende verticalmente.

[0011] En una redacción alternativa pero equivalente, la presente invención se refiere a un procedimiento para eliminar sulfuro de una solución acuosa que comprende sulfuro, donde la solución acuosa está sujeta a bacterias que oxidan sulfuro en un medio acuoso en presencia de oxígeno en un reactor para oxidar sulfuro a azufre elemental, el proceso comprende:

- a) proporcionar la solución acuosa que comprende sulfuro;
- b) suministrar un gas que contiene oxígeno en una sección inferior de solo una parte del área en corte transversal del reactor, de manera que una o más zonas aireadas y una o más zonas no aireadas se crean en el medio acuoso, dichas zonas aireadas están localizadas sobre dicha parte en la que el gas que contiene oxígeno se suministra, con flujo líquido ascendente en las zonas aireadas y flujo líquido descendente en las zonas no aireadas;
- c) suministrar la solución acuosa que comprende sulfuro en la una o más zonas no aireadas solo, en una posición que es superior a dicha sección inferior.

[0012] Una ventaja del proceso según la invención es que ninguno de los mezcladores se necesitan para diluir rápidamente el flujo de entrada de la solución acuosa con el medio acuoso en el reactor. El reactor se acciona de manera que el medio acuoso se distribuye como resultado del flujo ascendente y descendente creado suministrando aire u otro gas que comprende oxígeno molecular a áreas cuidadosamente elegidas de la zona de reacción.

[0013] Es un aspecto único de la invención que la solución acuosa que comprende sulfuro se inyecte en zonas no aireadas. Los beneficios de la inyección de la solución acuosa que comprende sulfuro en tales zonas no aireadas son que la dilución fuerte de sulfuro antes de entrar en la zona aireada reduce la producción de productos derivados no deseados y mejora la producción de sulfuro. Incluso en sistemas de la técnica precedente que utilizan tuberías de tubo descendente que no se alimentan con aire expresamente (ver por ejemplo, el ejemplo 2 comparativo), no ha sido posible crear zonas no aireadas para inyección de solución acuosa que comprende sulfuro, como en la presente invención.

[0014] En el proceso de la invención, no se necesita ningún dispositivo interno del reactor fijo, tal como tuberías de tubo descendente o paredes de separación verticales que se extienden sobre una gran fracción de la altura vertical del reactor, para separar zonas aireadas y no aireadas, para crear zonas aireadas y no aireadas que suponen un flujo ascendente y descendente de medio de reacción.

[0015] En el contexto de la presente invención, el término "no separado de una o más de la(s) zona(s) no aireada(s) mediante dispositivos internos del reactor que se extienden verticalmente" preferiblemente se entiende que se refiere a la ausencia de medios para separar la una o más zona(s) aireada(s) de la una o más zona(s) no aireada(s), por lo cual tales medios se extienden verticalmente o están exclusivamente presentes en la región del reactor tendido sobre la altura donde tiene lugar la inyección de solución acuosa que comprende sulfuro en el reactor. Así, el proceso de la invención preferiblemente no excluye la presencia de dispositivos internos del reactor de altura limitada, tales como deflectores verticales que están posicionados en una sección inferior del reactor con una altura no superior a la altura donde tiene lugar la inyección de la solución acuosa que comprende sulfuro en el reactor.

[0016] Si tales dispositivos internos del reactor de altura limitada están presentes, se prefiere que cada dispositivo interno se extienda sobre menos del 50%, más preferiblemente menos del 40%, aún más preferiblemente menos del 30%, aún aún más preferiblemente menos del 20%, de la forma más preferible menos del 10 % de la altura del reactor (visto desde el extremo inferior de la zona no aireada).

[0017] Se ha descubierto que en el proceso según la invención, la dilución de sulfuro de entrada se consigue mucho más rápido que en un reactor con paredes de separación verticales para la separación de zonas aireadas y no aireadas.

[0018] El proceso de la invención típicamente comprende además los pasos de d) evacuar líquido del reactor y e) separar azufre elemental y opcionalmente residuo bacteriano del líquido evacuado. El líquido preferiblemente

se lleva de la parte superior del reactor, por ejemplo, por medios de desbordamiento en el nivel de líquido superior del líquido de reactor. Preferiblemente, tales medios de desbordamiento se localizan en ubicaciones relativamente tranquilas, es decir, adyacentes a zonas no aireadas, antes que a zonas aireadas del reactor. El líquido resultante de la separación del azufre elemental (y posiblemente masa bacteriana) se puede además tratar y/o disponer o reutilizar como un líquido de proceso. El azufre elemental se puede valorar como se conoce en la técnica, por ejemplo, para la producción de fertilizantes o para la producción de ácido sulfúrico.

[0019] El proceso según la invención puede idóneamente ser aplicado para eliminar sulfuro de cualquier solución acuosa que contiene niveles sustanciales de sulfuro, bien como se produce directamente, como tal o como resultado de por ejemplo tratamiento anaeróbico de sulfato y/o efluentes que contienen sulfito.

[0020] El proceso de la invención es particularmente adecuado para la desulfuración de un líquido acuoso usado como una absorción líquida para compuestos de eliminación de azufre, en particular, sulfuro de hidrógeno, de un flujo de gas.

[0021] Por consiguiente, la invención se refiere además a un proceso para la purificación de un flujo gaseoso que comprende compuestos sulfúricos, el proceso comprende los pasos siguientes:

- i) contactar el flujo gaseoso que comprende compuestos sulfúricos con una solución acuosa donde compuestos sulfúricos son disueltos para obtener un flujo gaseoso purificado y una solución acuosa que comprende sulfuro;
- ii) eliminar sulfuro de la solución acuosa que comprende sulfuro obtenido en el paso i) sometiendo la solución acuosa a bacterias que oxidan sulfuro en presencia de oxígeno en un reactor para oxidar sulfuro a azufre elemental según el proceso como se ha definido anteriormente;
- iii) separar azufre elemental de la solución acuosa para obtener un lodo sulfúrico y solución acuosa separada; y
- iv) reciclar la solución acuosa separada al paso i).

[0022] En una forma de realización preferida de la invención, el proceso para eliminar sulfuro de una solución acuosa según la invención se realiza en un reactor con una zona de reacción sin paredes de separación vertical y comprende medios para suministrar gas que contiene oxígeno molecular en una sección inferior de la zona de reacción donde solo parte del área en corte transversal de la zona de reacción dispone de tal medio. Además, hay puntos de inyección para solución acuosa que contiene sulfuro en la zona de reacción, en una posición que es superior a la sección inferior y que está sobre la parte del área en corte transversal no provista con medios para suministrar gas que contiene oxígeno molecular.

[0023] Por consiguiente, la invención se refiere en otro aspecto a un reactor para un proceso para eliminar sulfuro a partir de una solución acuosa que comprende sulfuro, donde la solución acuosa está sujeta a bacterias que oxidan sulfuro en presencia de oxígeno para oxidar sulfuro a azufre elemental, el reactor es un reactor que se extiende verticalmente y que comprende:

- una zona de reacción sin paredes de separación vertical;
- medios para suministrar gas que contiene oxígeno molecular situado en una sección inferior de la zona de reacción, donde solo una parte del área en corte transversal de la sección inferior de la zona de reacción dispone de los medios para suministrar gas que contiene oxígeno molecular, donde los medios para suministrar gas que contiene oxígeno molecular están posicionados de manera que el movimiento ascendente del gas suministrado a la sección inferior produce un flujo líquido ascendente en columnas verticales aireadas sobre el área al que se suministra gas y un flujo líquido descendente en columnas verticales no aireadas sobre el área al que no se suministra ningún gas, donde al menos se crean tres zonas verticales no aireadas diferentes con flujo descendente separadas por columnas verticales aireadas con flujo ascendente;
- medios para inyectar la solución acuosa que comprende sulfuro en la zona de reacción, que se sitúan en cada columna no aireada vertical, donde los medios para inyectar la solución acuosa que comprende sulfuro se sitúan de manera que la inyección se produce en una dirección que se aleja de la zona vertical aireada más cercana y
- medios de desbordamiento para eliminar la solución acuosa de la parte superior del reactor.

[0024] Como se ha explicado aquí arriba, una "zona de reacción sin paredes de separación verticales" preferiblemente se entiende que se refiere a un reactor con al menos ningún dispositivo interno del reactor vertical para separar zonas aireadas de no aireadas presentes en la sección de la zona de reacción tendida sobre la posición de los medios para inyectar la solución acuosa que comprende el sulfuro en la zona de reacción. Preferiblemente, sustancialmente ningún dispositivo interno del reactor vertical o no vertical para la separación aireada de zonas no aireadas está presente sobre toda la altura de la zona de reacción. Así, si hay presentes dispositivos internos del reactor para separar zonas aireadas de no aireadas en la zona de reacción, se prefiere que estos se extiendan cada uno sobre menos del 50%, más preferiblemente menos del 40%, aún más preferiblemente menos del 30%, aún más preferiblemente menos del 20%, de la forma más preferible menos del 10 % de la altura de la zona de reacción (vista desde el extremo inferior de la zona no aireada).

## Resumen de los dibujos

[0025]

5 La Figura 1 muestra esquemáticamente una sección longitudinal central de un reactor que se puede usar en el proceso según la invención, mostrando la configuración de los medios para suministro de aire y para suministro del flujo de alimentación acuoso que comprende sulfuro dentro del reactor.

10 En las Figuras 2a, 2b y 2c se muestra la concentración sulfúrica en función del tiempo a tres alturas diferentes en el reactor para experimentos de simulación 1 (comparativo), 2 (comparativo) y 3 (según la invención).

## Descripción detallada de la invención

15 [0026] En el proceso según la invención, una solución acuosa que comprende sulfuro está sujeta a bacterias que oxidan sulfuro en presencia de oxígeno en un reactor para oxidar sulfuro a azufre elemental.

20 [0027] El reactor contiene las bacterias que oxidan sulfuro en un medio de reacción acuoso, típicamente la solución acuosa que se va a tratar. El medio acuoso preferiblemente tiene un pH en el rango de 7 a 10 y puede comprender compuestos traza, tales como por ejemplo hierro, cobre, zinc, como nutrientes para las bacterias que oxidan sulfuro. Un gas que contiene oxígeno molecular y una corriente de alimentación de la solución acuosa se suministran al reactor. El gas que contiene oxígeno molecular se suministra al reactor de tal manera que una o más zonas aireadas y una o más zonas no aireadas se crean en el medio acuoso con flujo de líquido ascendente en las zonas aireadas y flujo de líquido descendente en las zonas no aireadas. En el proceso de acuerdo con la invención, la una o más zonas aireadas no están separadas de la una o más zonas no aireadas por medio de dispositivos internos del reactor que se extienden verticalmente, como es el caso en un reactor que comprende los llamados tubos descendentes y ascendentes.

25 [0028] La referencia aquí a zonas aireadas en el medio de reacción es a zonas con flujo ascendente del gas que contiene oxígeno molecular, como resultado, el flujo ascendente calculado según el promedio del medio de reacción líquido. La referencia aquí a zonas no aireadas es a zonas sin flujo ascendente de gas que contiene oxígeno molecular y con flujo descendente calculado por promedio de tiempo del medio de reacción líquido como resultado del flujo líquido ascendente en las zonas aireadas.

30 [0029] La creación de tales zonas en un reactor sin paredes de separación vertical por ejemplo se puede conseguir eligiendo cuidadosamente las ubicaciones de suministro de aire o de otro gas que contiene oxígeno molecular, al reactor. En una forma de realización preferida, esto se consigue suministrando el gas que contiene oxígeno molecular a través de medios para suministrar gas que contiene oxígeno molecular, tal como por ejemplo tubos de aireación, discos o placas, o difusores que se sitúan en una sección inferior del reactor. Los medios para suministrar gas que contiene oxígeno molecular están posicionados de tal manera en la sección inferior que el gas que contiene oxígeno molecular se suministra solo a una parte del área en corte transversal de la sección inferior del reactor. Así, el movimiento ascendente del gas suministrado a la sección inferior produce un flujo líquido ascendente en una columna vertical sobre el área a la que se suministra gas y un flujo líquido descendente en una columna vertical sobre el área a la que no se suministra ningún gas. Las áreas aireadas y no aireadas se crean así en el medio acuoso con flujo líquido ascendente en las zonas aireadas y flujo líquido descendente en las zonas no aireadas.

35 [0030] Se entenderá que es competencia de la persona experta elegir cuidadosamente las ubicaciones de suministro de aire a un reactor con una zona de reacción sin paredes de separación verticales, de tal modo que zonas aireadas con flujo líquido ascendente y zonas no aireadas con flujo líquido descendente se crean en la zona de reacción. Adecuadamente, las ubicaciones de suministro de aire se eligen de manera que una multitud de zonas aireadas alternantes con un flujo líquido ascendente y zonas no aireadas con flujo líquido descendente se crean en la zona de reacción. En una forma de realización preferida, el reactor contiene ubicaciones de suministro de aire que están dispuestas de manera que se crean al menos tres zonas no aireadas diferentes con flujo líquido descendente separadas por zonas aireadas con flujo líquido ascendente, las zonas no aireadas con flujo líquido descendente contienen cada una medios para la inyección de solución acuosa que comprende sulfuro en dicha zona no aireada sobre la sección inferior.

40 [0031] En el reactor, una zona sin flujo líquido calculada según el promedio de tiempo hacia arriba o hacia abajo y con una concentración de oxígeno disuelto que está típicamente entre la concentración de oxígeno disuelto en las zonas aireadas y las zonas no aireadas, respectivamente, puede ocurrir, por ejemplo en una capa superior de medio de reacción en el reactor, es decir sobre la una o más zonas aireadas y no aireadas. Esto permitirá que el medio líquido incluidas las bacterias pase de una zona (flujo ascendente) aireada a una zona (flujo descendente) no aireada. De forma similar, tal zona de flujo no ascendente, no descendente, pero predominantemente lateral se producirá en el fondo del reactor que permite que el medio líquido pase de una zona no aireada (flujo descendente) a una zona aireada (flujo ascendente).

[0032] El flujo de alimentación de la solución acuosa que comprende sulfuro se suministra al reactor inyectando el flujo en una o más zonas no aireadas. El suministro del flujo de alimentación que contiene sulfuro puede realizarse por cualquiera de los medios adecuados conocidos en la técnica, por ejemplo mediante una o más boquillas de inyección. Para conseguir la dilución rápida de la solución acuosa alimentada al reactor con el medio acuoso en el reactor, se prefiere usar más de un punto de suministro de la solución acuosa, por ejemplo, suministrando la solución acuosa mediante uno de más tubos de suministro de alimentación situados en las áreas no aireadas, cada uno de los tubos está provisto de boquillas de inyección.

[0033] Preferiblemente, la solución acuosa se inyecta en el reactor a una altura sobre la altura a la que el gas que contiene oxígeno molecular se suministra al reactor. Más preferiblemente, el flujo de alimentación se inyecta a una altura que está en el rango de 20 a 80%, más preferiblemente de 25 a 60%, aún más preferiblemente de 30 a 50% de la altura total de la zona no aireada (vista desde el extremo inferior de la zona no aireada). Por inyección de la solución acuosa a una altura en los rangos preferidos, se hace uso del flujo líquido descendente en la(s) zona(s) no aireada(s) para la dilución rápida de la concentración sulfúrica, mientras el pienso se inyecta a un punto donde la concentración de oxígeno es suficientemente baja para minimizar reacciones de oxidación abiótica no deseadas. En una sección superior de la zona no aireada, es decir, a una altura por encima de 80% de altura de la zona no aireada y en menor medida a una altura por encima de 60% o 50%, la concentración de oxígeno es más alta debido a la presencia de burbujas de gas arrastradas con el flujo líquido descendente en la sección superior de las zonas no aireadas.

[0034] Preferiblemente, el flujo de alimentación se inyecta en la zona no aireada en una dirección que se aleja de la zona aireada más cercana. Por consiguiente, el reactor contiene preferiblemente medios para la inyección de solución acuosa que comprende sulfuro dispuesto de tal manera que la inyección se produce en la zona de reacción sobre la parte del área en corte transversal de la sección inferior que no está provista de medios para suministro de gas que contiene oxígeno molecular y en una dirección que se aleja del área de corte transversal más cercano de la sección inferior de la zona de reacción que está provisto de los medios para suministrar gas que contiene oxígeno molecular. Preferiblemente, el medio para inyección de solución acuosa que comprende sulfuro está dispuesto de tal en la zona de reacción que la inyección de dicha solución acuosa que comprende sulfuro se produce en dirección descendente, es decir, haciendo un ángulo de como mucho 85°, preferiblemente como mucho 60°, más preferiblemente como mucho 45°, de la forma más preferible como mucho 30° con el plano vertical, en la dirección de la zona no aireada.

[0035] Se ha descubierto que el proceso según la invención puede ser ventajosamente aplicado en un reactor con una proporción relativamente pequeña de altura a diámetro. Preferiblemente, el reactor tiene una proporción altura a diámetro por debajo de 3.0, más preferiblemente, por debajo de 2.0, aún más preferiblemente en el rango de 0,5 a 1,8. La referencia aquí a la altura del reactor es a la altura del nivel de medio de reacción acuosa en el reactor, es decir, a la altura de la zona de reacción.

[0036] El reactor puede tener cualquier forma adecuada, preferiblemente, el reactor es un reactor cilíndrico que se extiende verticalmente.

[0037] La solución acuosa que comprende sulfuro provista en el paso a) y suministrada al reactor en el paso c) puede ser cualquier flujo acuoso que comprende sulfuro de donde el sulfuro debe ser eliminado. Los ejemplos de tales corrientes son líquido de lavado cargado que se ha usado para depurar un flujo de gas que comprende compuestos sulfúricos y soluciones cáusticas consumidas.

[0038] La referencia aquí a sulfuro es cualquier forma de sulfuro, con aniones sulfúricos, iones de monohidrógeno sulfuro, sulfuro de hidrógeno, polisulfuro y sulfuros orgánicos tales como mercaptanos de alquilo inferiores y disulfuro de carbono.

[0039] La concentración sulfúrica en la solución acuosa que debe ser tratada no es crítica en el proceso según la invención. Se pueden usar las corrientes de alimentación con concentraciones sulfúricas (expresadas como sulfuro) tan altas como 20 gramos por litro o incluso más altas. Preferiblemente, la concentración sulfúrica en la solución acuosa está en el rango de 10 mg/L a 10 g/L, más preferiblemente de 20 mg/L a 8 g/L, aún más preferiblemente de 0,1 g/L a 6 g/L, todavía más preferiblemente de 0,5 g/L a 3.0 g/L.

[0040] En el proceso según la invención se puede usar cualquier bacteria que oxida sulfuro adecuada. Las bacterias que oxidan sulfuro adecuadas se conocen en la técnica. Se puede usar cualquier bacteria que oxida sulfuro conocida en la técnica. Preferiblemente, se usan bacterias que oxidan sulfuro de los géneros *Halothiobacillus*, *Thioalkalimicrobium*, *Thioalkalispira*, *Thioalkalibacter*, *Thioalkalivibrio* y bacterias relativas. Las bacterias se pueden usar como tal o se pueden soportar en un portador disperso o se pueden inmovilizar en un soporte sólido.

[0041] El oxígeno molecular que comprende gas puede ser cualquier gas adecuado que comprende oxígeno. Preferiblemente, el oxígeno molecular que comprende gas es aire o aire agotado de oxígeno, es decir, aire que tiene menos del 20 % (por volumen) de oxígeno, por ejemplo, entre 2 y 15 % en volumen de oxígeno. Una

ventaja del uso de aire agotado de oxígeno es que el funcionamiento del reactor en cuanto a flujo de gas y con ello circulación líquida se pueden controlar independientemente del control de la concentración de oxígeno en el reactor. Donde se use aquí, el término "oxígeno" y "oxígeno molecular" son intercambiables, a menos que esté claro del contexto que el oxígeno está en otra forma química.

5

[0042] El gas que contiene oxígeno molecular es preferiblemente suministrado al reactor en tal cantidad que una cantidad óptima de oxígeno reactivo está presente para la reacción de oxidación requerida (suficiente para la oxidación de sulfuro; no demasiado para evitar la formación de sulfato) y esa mezcla suficiente de flujo de alimentación con el medio acuoso tiene lugar para diluir rápidamente la concentración de sulfuro de entrada. Preferiblemente, el gas que contiene oxígeno molecular se suministra a una velocidad superficial normal en el rango de 0,25 a 8 cm/s, más preferiblemente de 0,8 a 4 cm/s. La referencia aquí a velocidad superficial normal es a la velocidad superficial en condiciones de temperatura y presión estándar, es decir, a 0 °C y 1 bar (absoluta).

10

[0043] La reacción que oxida sulfuro en el reactor preferiblemente se realiza a una temperatura en el rango de 20 a 45 °C.

15

[0044] La invención se refiere además a un proceso para la purificación de un flujo gaseoso que comprende compuestos sulfúricos, el proceso comprende los pasos siguientes:

20

i) contactar el flujo gaseoso que comprende compuestos sulfúricos con una solución acuosa donde compuestos sulfúricos son disueltos para obtener un flujo gaseoso purificado y una solución acuosa que comprende sulfuro;

25

ii) eliminar sulfuro de la solución acuosa que comprende sulfuro obtenido en el paso i) sometiendo la solución acuosa a bacterias que oxidan sulfuro en presencia de oxígeno en un reactor para oxidar sulfuro a azufre elemental según el proceso para eliminar azufre a partir de una solución acuosa que comprende sulfuro, según la invención;

iii) separar el azufre elemental de la solución acuosa para obtener un lodo sulfúrico y solución acuosa separada; y

30

iv) reciclar la solución acuosa separada del paso i).

[0045] El paso i) es un paso para lavar un flujo gaseoso que comprende compuestos sulfúricos tales como sulfuro de hidrógeno, con una solución acuosa donde los compuestos sulfúricos se disuelven. Tales pasos de depuración o pasos de lavado son bien conocidos en la técnica, por ejemplo de la WO 92/10270, La solución acuosa puede ser cualquier solución acuosa conocida en la técnica para este propósito. Los ejemplos de soluciones preferidas son carbonato, bicarbonato o soluciones de fosfato, soluciones carbonatas más preferiblemente. El potasio o soluciones de carbonato de sodio son particularmente preferidas, más en particular carbonato de sodio. La solución acuosa usada en el paso a) es preferiblemente una solución tamponada con un pH en el rango de 7 a 9.

35

[0046] En el paso i), se obtienen un flujo gaseoso purificado y una solución acuosa que comprende sulfuro. La solución acuosa que comprende sulfuro se somete en el paso ii) a bacterias que oxidan sulfuro en presencia de oxígeno en un reactor para oxidar sulfuro a azufre elemental como se ha descrito con más detalle anteriormente.

40

[0047] En el paso de recuperación sulfúrica iii), el azufre elemental formado en el paso ii) se separa de la solución acuosa. Esto se puede realizar por cualquier medio conocido en la técnica, tal como, por ejemplo mediante sedimentación u otros medios para separación sólido-líquido conocidos en la técnica. La solución acuosa separada de azufre elemental en el paso iii) se recicla en el paso de depuración i) donde se usa nuevamente para disolver compuestos de azufre.

45

[0048] El flujo gaseoso que se purifica en el proceso según la invención puede ser cualquier flujo gaseoso que comprende sulfuro de hidrógeno u otros compuestos de azufre reducidos tales como mercaptanos de alquilo inferior o sulfuro de carbonilo. Los ejemplos de tales flujos de gas incluyen biogás, gas natural agrio o gas de síntesis.

50

[0049] La invención se refiere además a un reactor que puede idóneamente ser usada en el proceso para eliminar el sulfuro a partir de una solución acuosa según la invención. El reactor comprende:

55

- una zona de reacción sin paredes de separación verticales (mayores);

- medios para suministrar oxígeno molecular situados en una sección inferior de la zona de reacción, donde solo una parte del área en corte transversal de la sección inferior de la zona de reacción dispone de los medios para suministrar gas que contiene oxígeno molecular; y

60

- medios para inyectar la solución acuosa que comprende sulfuro en la zona de reacción, que se sitúan en una sección de la zona de reacción sobre la sección inferior y en una posición sobre la parte del área transversal de la sección inferior que no está provista con medios para suministrar gas que contiene oxígeno molecular.

65

[0050] El medio para suministrar gas que contiene oxígeno molecular en el reactor según la invención es preferiblemente una rejilla de tubos de aireación, donde la rejilla se localiza en una sección inferior de la zona de reacción y la rejilla solo cubre parte del área en corte transversal de la zona de reacción. Así, el gas que contiene oxígeno se suministra a la parte inferior de la zona de reacción y solo a una parte del área en corte transversal de esta parte inferior, de manera que las zonas aireadas y no aireadas se crean durante la operación normal del reactor. Preferiblemente, zonas alternantes múltiples aireadas y no aireadas se crean durante la operación normal del reactor. Adecuadamente, los medios para suministrar oxígeno molecular en la sección inferior de la zona de reacción están situados de manera que al menos dos zonas aireadas se crean con flujo líquido ascendente en columnas verticales sobre los medios de suministro de gas y se crean al menos dos zonas no aireadas, donde se produce la inyección de solución acuosa que comprende sulfuro y flujo líquido descendente en columnas verticales sobre la parte del área en corte transversal sin suministro de aire en la sección inferior.

[0051] Como se ha explicado aquí arriba, una "zona de reacción sin paredes de separación verticales" preferiblemente se entiende que se refiere a un reactor con al menos ningún dispositivo interior de reactor vertical para la separación aireada de zonas no aireadas presentes en la sección de la zona de reacción tendida sobre la posición de los medios para inyectar la solución acuosa que comprende sulfuro en la zona de reacción. Preferiblemente, sustancialmente ningún o ningún dispositivos interiores de reactor vertical entre las zonas aireadas con flujo líquido ascendente en columnas verticales sobre los medios de suministro de gas y las zonas no aireadas con flujo líquido descendente en columnas verticales sobre la parte del área en corte transversal sin suministro de aire, sobre toda la altura de la zona de reacción. Así, si cualquier dispositivo interior del reactor para la separación aireada de zonas no aireadas está presente en la zona de reacción, se prefiere que cada uno se extienda en menos del 50%, más preferiblemente menos del 40%, aún más preferiblemente menos del 30%, aún aún más preferiblemente menos del 20%, de la forma más preferible menos del 10 % de la altura de la zona de reacción (vista desde el extremo inferior de la zona no aireada).

[0052] Preferiblemente, la rejilla de tubos de aireación que cubre solo parte del área en corte transversal de la zona de reacción comprende primeras regiones de tubos de aireación agrupadas y segundas regiones desprovistas de tubos de aireación donde las primeras y segundas regiones están distribuidas de forma alterna sobre la rejilla. En una forma de realización preferida, la rejilla de tubos de aireación comprende al menos dos regiones de tubos de aireación horizontalmente alineados, cada región comprende al menos dos tubos de aireación horizontalmente alineados, dichas al menos dos regiones de tubos de aireación horizontalmente alineados están dispersadas con regiones desprovistas de tubos de aireación.

[0053] En una forma de realización preferida alternativa, la rejilla de tubos de aireación comprende al menos dos regiones de tubos de aireación, dichos tubos de aireación entran en el reactor en una sección inferior de la zona de reacción, después de la curvatura de la pared externa cilíndrica del reactor y sale del reactor a un lado opuesto del lado de introducción, cada región comprende al menos dos tubos de aireación y dichas al menos dos regiones de tubos de aireación están dispersadas con regiones desprovistas de tubos de aireación.

[0054] El reactor tiene una altura de reactor y un diámetro de reactor y preferiblemente la proporción altura a diámetro del reactor está por debajo de 3,0, más preferiblemente por debajo de 2,0, y preferiblemente la proporción está por encima de 0,3, más preferiblemente por encima de 0,4; aún más preferiblemente la proporción está en el rango de 0,5 a 1,8, de la forma más preferible de 0,75 a 1,5. La altura y diámetro del reactor puede variar en términos generales, dependiendo principalmente de la capacidad requerida. Por ejemplo, la altura del reactor puede ser entre 1,5 y 20 m y el diámetro de reactor puede ser entre 2 y 25 m.

[0055] La invención es posteriormente ilustrada mediante los siguientes dibujos no limitativos.

Descripción detallada de los dibujos

[0056] La Figura 1 muestra esquemáticamente una sección longitudinal central de un reactor que se puede usar en el proceso según la invención, lo que muestra la configuración de los medios para suministro de aire y para suministro de la solución acuosa que comprende sulfuro en el reactor.

[0057] El reactor 1 contiene medio de reacción acuosa 2 en una zona de reacción definido por pared de reactor 3 y fondo 4. La zona de reacción no tiene paredes de separación vertical. Los tubos de suministro de aire 5 se sitúan en la zona de reacción cerca del fondo del reactor, es decir, en una sección inferior del reactor. Los tubos de suministro de aire 5 están posicionados de manera que solo una parte del área en corte transversal de la sección inferior del reactor dispone de tubos de suministro de aire. Los tubos de suministro de aire 5 comprenden cada uno aberturas de entrada de aire (no mostradas) sobre toda la longitud de los tubos. Así, se suministra aire al reactor para solo una parte del área en corte transversal de su sección inferior. Durante la operación normal del reactor, dos zonas aireadas A con flujo líquido ascendente se crean en columnas verticales sobre líneas de suministro de aire 5 y tres zonas no aireadas B se crean en columnas verticales sobre la parte del área en corte transversal sin líneas de suministro de aire en la sección inferior (una en el centro del reactor y en los lados del reactor entre pared de reactor 3 y las zonas aireadas A). El reactor 1 está provisto posteriormente de tubos de entrada 6 para suministrar una solución acuosa que comprende sulfuro al reactor 1, Los tubos de entrada de

alimentación 6 se sitúan en las zonas no aireadas B a una altura sobre los tubos de suministro de aire 5. La solución acuosa se inyecta en las zonas no aireadas B en una dirección fuera de la zona aireada más cercana. Las flechas 7 muestran la dirección de inyección de la solución acuosa de alimentación en el reactor 1, La circulación líquida en el reactor de medio acuoso 2 se muestra con la flecha 8. En zonas aireadas A, se produce un flujo ascendente de líquido y en zonas no aireadas B, se produce un flujo descendente de líquido. Arriba de las zonas aireadas A y zonas no aireadas B, hay una zona C en el medio acuoso 2 donde no se produce ningún flujo según el tiempo medio ascendente o descendente. El reactor estará adicionalmente provisto de una salida de gas en la parte superior del reactor (no mostrada) y con una salida de líquido, por ejemplo como un exceso en el nivel de líquido superior del reactor (no mostrado).

[0058] Las figuras 2a, 2b y 2c muestran la concentración sulfúrica en función del tiempo a tres alturas diferentes en el reactor para experimentos de simulación 1 (comparativo), 2 (comparativo) y 3 (según la invención) descritos aquí debajo.

## 15 Ejemplos

[0059] Para comparar el proceso según la invención con un proceso que utilizando un biorreactor convencional (ninguna creación de zonas aireadas y no aireadas en el medio de reacción acuoso) y con un proceso donde se crean zonas aireadas y no aireadas que están separadas entre sí mediante paredes de separación vertical (un reactor con los denominados tubos descendentes para flujo descendente de medio de reacción), se hicieron cálculos de simulación usando dinámicas de fluido computacionales.

### Experimento 1 (comparativo)

[0060] En una primera simulación comparativa, la concentración sulfúrica en función de tiempo en un biorreactor cilíndrico que se extiende convencionalmente en vertical (reactor 1) fue calculada a tres alturas diferentes (a 11%, 44% y 88% de la altura del líquido de reacción en el reactor, visto desde el fondo del reactor). La proporción altura a diámetro del reactor fue 0,95.

[0061] En el experimento de simulación, tanto el aire como la solución acuosa que contiene sulfuro se alimentan a la sección inferior del reactor y ambos son eventualmente suplantados sobre todo el área en sección transversal del reactor, cada uno vía una rejilla de tubos de entrada posicionada en el fondo de la zona de reacción. La velocidad de aire superficial es 1,8 cm/s normales. El diámetro de burbuja de aire asumido es 10 mm. Después de un periodo inicial de 60 segundos, se da un pulso de una solución acuosa con sulfuro en una cantidad tal que la concentración de equilibrio final de sulfuro en el medio acuoso es 20 mg/l.

### Experimento 2 (comparativo)

[0062] El experimento de simulación 1 fue repetido por un reactor con las mismas dimensiones (reactor cilíndrico que se extiende en vertical con una proporción altura a diámetro de 0,95), pero ahora con cinco tubos descendentes que se distribuyen eventualmente sobre el área en sección transversal del reactor. El área descendente en sección transversal total es 12.5% del área en sección transversal del reactor. La altura de los tubos descendentes es 50% de la altura del reactor y los extremos inferiores de los tubos descendentes están posicionados a una distancia igual al 50% del diámetro descendente del fondo del reactor. El aire se alimenta a la zona de reacción vía una rejilla de tubos de aireación posicionados al fondo de la zona de reacción. No se alimentó aire a la zona de reacción directamente por debajo de los tubos descendentes.

[0063] La velocidad de aire superficial es 1,8 cm/s normales. El diámetro de burbuja de aire asumido es 10 mm. Después de un periodo inicial de 60 segundos, una solución acuosa con sulfuro se pulsa a cada uno de los tubos descendentes cerca del extremo superior de cada tubo descendente en tal cantidad que la concentración de equilibrio final de sulfuro en el medio acuoso es 20 mg/l.

### Experimento 3 (según la invención)

[0064] El experimento de la simulación 1 se repitió para un reactor con las mismas dimensiones (reactor cilíndrico que se extiende en vertical con una proporción altura a diámetro de 0,95), pero ahora con aire solo suministrado al 50% del área en sección transversal de la zona de reacción en una configuración como se muestra en la figura 1, es decir, se suministra aire a dos áreas diferentes del fondo de reactor. La velocidad de aire superficial es 1,8 cm/s normales. El diámetro de burbuja de aire asumido es 10 mm. Después de un periodo inicial de 60 segundos, una solución acuosa con sulfuro se pulsa a dos niveles de altura (a 18% y 28% de la altura de la zona de reacción vista desde el fondo del reactor) en cada una de las zonas no aireadas, es decir, en las columnas verticales sobre las partes del área en sección transversal del reactor no provisto con aire (zonas B como se muestra en la figura 1), en tal cantidad que la concentración de equilibrio final de sulfuro en el medio acuoso es 20 mg/l.

5 [0065] Para cada uno de experimentos 1, 2 y 3, las velocidades de líquido y mantenimiento de gas local fueron simuladas a tiempo y se calcularon las concentraciones sulfúricas en función de tiempo, a tres alturas diferentes (a 11%, 44% y 88% de la altura de reactor vista desde el fondo) en el eje longitudinal central del reactor. Los resultados se muestran en las Figuras 2a, 2b y 2c para los experimentos 1, 2 y 3, respectivamente. En las Figuras 2a, 2b y 2c, la concentración sulfúrica (en mg/litro) se da en función del tiempo (en segundos). Las líneas A, B y C dan la concentración sulfúrica a una altura de 11%, 44% y 88%, respectivamente.

10 [0066] Se puede observar que el tiempo de dilución, es decir, el tiempo necesitado para conseguir la concentración de equilibrio de sulfuro a través del reactor es 2,3 veces más corto en el proceso según la invención (experimento 3) que en un proceso que utiliza un biorreactor convencional (experimento 1). En comparación con un proceso que utiliza un reactor con tubo descendente (experimento 2), es decir, con paredes de separación verticales dentro de la zona de reacción, el tiempo de dilución es 10 % más corto.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para eliminar sulfuro de una solución acuosa que comprende sulfuro, donde la solución acuosa está sujeta a bacterias que oxidan sulfuro en presencia de oxígeno molecular en un reactor para oxidar sulfuro a azufre elemental, el proceso comprende:
- 10 a) proporcionar la solución acuosa que comprende sulfuro;  
 b) suministrar gases que contienen oxígeno molecular al reactor que contiene las bacterias que oxidan sulfuro en un medio acuoso, de manera que una o más zonas aireadas y una o más zonas no aireadas se crean en el medio acuoso con flujo líquido ascendente en las zonas aireadas y flujo líquido descendente en las zonas no aireadas;
- 15 c) suministrar un flujo de alimentación de la solución acuosa que comprende sulfuro en el reactor por inyección del flujo de alimentación en la una o más zonas no aireadas, donde la primera o más zona(s) aireadas no están separadas de la una o más zona(s) no aireadas mediante dispositivos interiores del reactor que se extienden verticalmente.
- 20 2. Proceso según la reivindicación 1, donde la una o más zonas aireadas y la una o más zonas no aireadas se crean suministrando gases que contienen oxígeno molecular a través de medios para suministrar gas que contiene oxígeno molecular situado en una sección inferior del reactor, donde el gas que contiene oxígeno molecular se suministra solo a una parte del área en corte transversal de la sección inferior del reactor.
- 25 3. Proceso según la reivindicación 2, donde los medios para suministrar gas que contiene oxígeno molecular comprenden uno o más tubos de aireación.
- 30 4. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la solución acuosa que comprende sulfuro se inyecta en la una o más zonas no aireadas a una altura sobre la altura a la que el gas que contiene oxígeno molecular se suministra al reactor.
- 35 5. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la solución acuosa que comprende sulfuro se inyecta en la una o más zonas no aireadas en una dirección que se aleja de la zona aireada más cercana.
- 40 6. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la solución acuosa presenta una concentración sulfúrica en el rango de 0,1 g/l a 6 g/l.
- 45 7. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el reactor tiene una altura de reactor y un diámetro de reactor y donde la proporción altura a diámetro del reactor está en el rango de 0,5 a 1,8.
- 50 8. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el gas que contiene oxígeno molecular se suministra al reactor a una velocidad superficial normal en el rango de 0,8 a 4 cm/s.
- 55 9. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además:  
 d) evacuar líquido del reactor y  
 e) separar azufre elemental y opcionalmente residuo bacteriano del líquido emitido.
- 60 10. Proceso para purificación de un flujo gaseoso que comprende compuestos sulfúricos, el proceso comprende los pasos siguientes  
 i) contactar el flujo gaseoso que comprende compuestos sulfúricos con una solución acuosa donde compuestos sulfúricos están disueltos para obtener un flujo gaseoso purificado y una solución acuosa que comprende sulfuro;  
 ii) eliminar sulfuro de la solución acuosa que comprende sulfuro obtenido en el paso i) sometiendo la solución acuosa a bacterias que oxidan sulfuro en presencia de oxígeno molecular en un reactor para oxidar sulfuro a azufre elemental según el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-8;  
 iii) separar azufre elemental de la solución acuosa para obtener un lodo sulfúrico y una solución acuosa separada; y  
 iv) reciclar la solución acuosa separada según el paso i).
- 65 11. Reactor adecuado para un proceso para eliminar sulfuro de una solución acuosa que comprende sulfuro, el reactor es un reactor que se extiende verticalmente y que comprende:  
 - una zona de reacción sin paredes de separación vertical internas;  
 - medios para suministrar gas que contiene oxígeno molecular situado en una sección inferior de la zona de reacción, donde solo una parte del área en corte transversal de la sección inferior de la zona de reacción dispone de los medios de suministro de gas que contiene oxígeno molecular, donde los medios de suministro de gas que contiene oxígeno molecular están posicionados de manera que el movimiento ascendente del gas suministrado a la sección inferior produce un flujo líquido ascendente en columnas verticales aireadas sobre el área a la que se suministra gas y un flujo líquido descendente en columnas verticales no aireadas sobre el área a la que no se suministra ningún gas, donde se crean

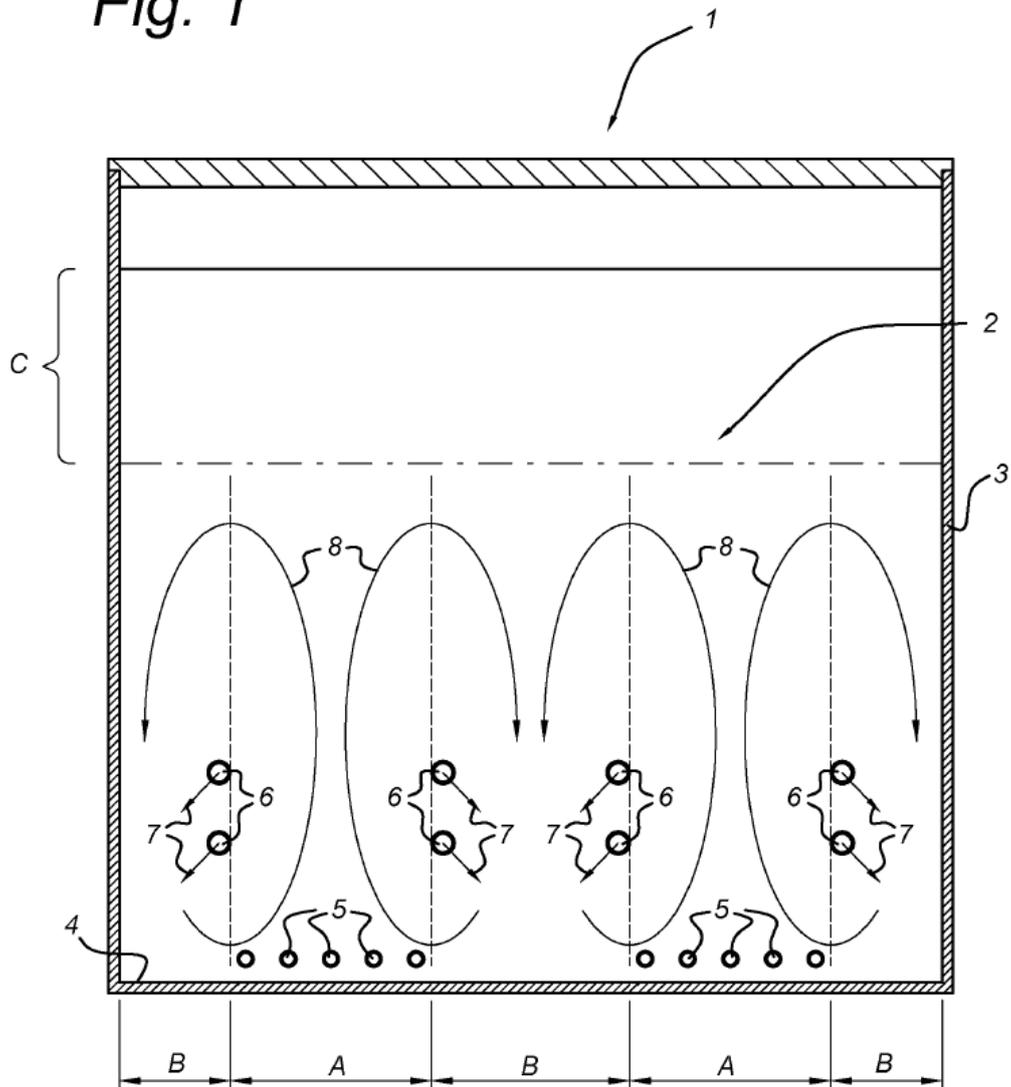
al menos tres zonas verticales no aireadas diferentes con flujo descendente separadas por columnas verticales aireadas con flujo ascendente

- 5
- medios para inyectar la solución acuosa que comprende sulfuro en la zona de reacción, que se sitúan en cada columna vertical no aireada, donde los medios para inyectar la solución acuosa que comprende sulfuro están dispuestos de manera que la inyección se produce en una dirección que se aleja de la zona vertical aireada más cercana y
  - medios de desbordamiento para evacuar la solución acuosa de la parte superior del reactor.

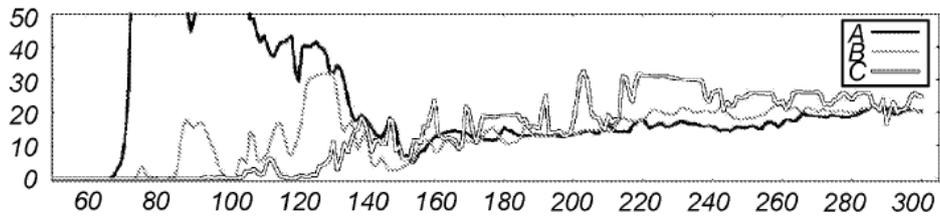
10 12. Reactor según la reivindicación 11, donde el medio para suministro de gas que contiene oxígeno molecular es una rejilla de tubos de aireación.

15 13. Reactor según la reivindicación 12, donde la rejilla de tubos de aireación comprende primeras regiones de tubos de aireación agrupados y segundas regiones desprovistas de tubos de aireación donde dichas primeras regiones y segundas regiones están alternantemente distribuidas sobre la rejilla.

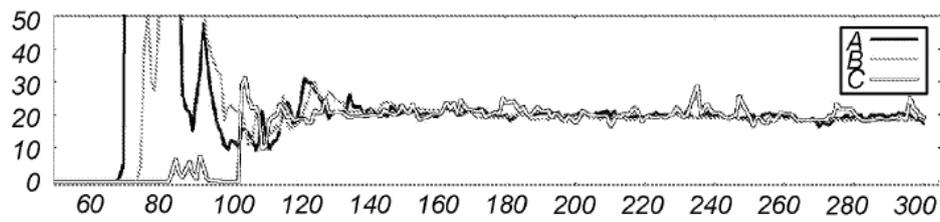
Fig. 1



*Fig. 2a*



*Fig. 2b*



*Fig. 2c*

