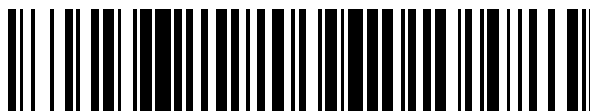


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 509**

51 Int. Cl.:

**B01D 53/52** (2006.01)

**B01D 53/73** (2006.01)

**B01D 53/78** (2006.01)

**C01B 17/05** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.06.2014 PCT/AT2014/050132**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.12.2014 WO14201487**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.06.2014 E 14749699 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2019 EP 3010624**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para desulfurar mezclas de gases**

30 Prioridad:

**20.06.2013 AT 5052013**

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

**02.07.2019**

73 Titular/es:

**TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN (100.0%)  
Karlsplatz 13  
1040 Wien, AT**

72 Inventor/es:

**HARASEK, MICHAEL y  
MAKARUK, ALEKSANDER**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 718 509 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

Procedimiento y dispositivo para desulfurar mezclas de gases

La presente invención se refiere a un procedimiento y un dispositivo para la desulfuración de mezclas de gases, más particularmente de mezclas que contienen un componente de gas combustible, como por ejemplo metano, hidrógeno, monóxido de carbono o hidrocarburos.

Estos componentes combustibles están - aparte de en combustibles fósiles gaseosos, como el gas natural o el gas de esquisto - por ejemplo en mezclas de gases resultantes de la fermentación anaeróbica (biogás) o de la gasificación térmica de la biomasa. Dado que esta última está adquiriendo una importancia cada vez mayor, en adelante se utiliza en general el término "biogás" para mezclas de gases que contienen componentes combustibles y que han de ser desulfuradas.

Las mezclas de gases de este tipo frecuentemente contienen  $H_2S$  como un componente corrosivo, dañino para el medio ambiente y tóxico, que ha de ser eliminado de las mismas antes de un tratamiento o uso adicional del gas, como por ejemplo síntesis catalítica, alimentación a la red o producción de electricidad. Para la desulfuración de gases se conocen muchos procesos diferentes, que se pueden diferenciar según el principio de separación utilizado en cada caso: adsorción (por ejemplo sobre carbón activado u óxidos metálicos), absorción (por ejemplo, en soluciones alcalinas), conversión catalítica (por ejemplo, en el proceso de Claus), procesos de degradación microbiológica/bacteriana así como separaciones por membrana.

La presente invención se refiere a procedimientos de desulfuración basados en una combinación de absorción y oxidación (para obtener azufre elemental o etapas de oxidación superiores del mismo).

En la desulfuración de mezclas de gases que contienen  $CO_2$ , por regla general se intenta eliminar  $H_2S$  del modo más selectivo posible en relación con el  $CO_2$ , ya que la eliminación parasitaria de  $CO_2$  provoca una mayor necesidad de insumos y capacidades de la planta. En la eliminación por absorción, en la que en la mayoría de los casos se utiliza una absorción de  $H_2S$  en soluciones acuosas alcalinas (por ejemplo,  $NaOH$ ,  $KOH$ ) para formar sulfuros o sulfuros de hidrógeno (por ejemplo,  $Na_2S$ ,  $NaHS$ ), si bien el carbonato (por ejemplo  $Na_2CO_3$ ) formado en la coabsorción de  $CO_2$  se puede transformar posteriormente con  $H_2S$  en el sulfuro deseado, por de pronto se requieren mayores cantidades de absorbente (solución alcalina) para unir la misma cantidad de  $H_2S$ .

Como solución al problema, los tiempos de contacto entre la mezcla de gases que ha de ser desulfurada y el absorbente se han mantenido muy cortos, por ejemplo en el rango de centésimas de segundo, ya que en este caso se absorbe preferiblemente  $H_2S$ ; véase por ejemplo el documento CA 547.215 A. Esta absorción preferente se puede apoyar mediante la adición de quelatos metálicos al absorbente, tal como se describe por ejemplo en el documento CA 1.304.913 C, y/o la aplicación de altas presiones, tal como se describe en el documento EP 370.145 A1.

Alternativamente se pueden utilizar varios absorbentes con pH diferente (véase, por ejemplo, el documento US 4.585.630) o un mismo absorbente para varias corrientes de gas (documento US 4.395.385). En medio puede tener lugar una separación de la corriente de gas desulfurada y el absorbente enriquecido con  $H_2S$  (separación de fases).

Preferiblemente, el absorbente se regenera en todos los casos y se recicla a la etapa de absorción. La regeneración puede tener lugar, por ejemplo, por desorción y expulsión de los gases absorbidos ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ) mediante introducción de vapor de agua ("stream stripping") y/o aumento de la temperatura (véanse, por ejemplo, los documentos US 2.886.405 y EP 004.043 A1) y/o realizando la absorción a una presión elevada, que se elimina en la regeneración subsiguiente del absorbente, con lo que una parte (adicional) del gas absorbido se escapa, véase, por ejemplo, el documento EP 046.061 A1. En este último documento también se menciona la utilidad de la corriente de gas que contiene  $H_2S$  así obtenida en el proceso de Claus, es decir, la oxidación para obtener azufre elemental.

En el documento US 6.365.099 B1 se describe un procedimiento en el que la absorción y la oxidación de  $H_2S$  en mezclas de gases se llevan a cabo simultáneamente inyectando una mezcla de absorbente (base acuosa) y agente oxidante (peróxido de hidrógeno,  $H_2O_2$ ) en el gas. En cambio, en el documento DE 101 19 991 A1 se añade  $H_2O_2$  como agente oxidante al absorbente enriquecido con  $H_2S$ , o se añade junto con éste al gas guiado a través de una columna, para oxidar el sulfuro y obtener sulfato. Este último se puede utilizar posteriormente para eliminar por absorción el amoníaco de la mezcla de gases que ha de ser purificada. De acuerdo con el documento WO 2008/000388 A1, el  $H_2O_2$  se añade directamente a la etapa de absorción, es decir, en el absorbente en la columna de absorción, para de este modo producir nuevamente sulfato y posteriormente sulfato de amonio, que se puede utilizar, por ejemplo, como fertilizante.

En el documento US 4.499.059 A se describe un procedimiento para la desulfuración de gases, en el que se inyecta una solución acuosa alcalina como absorbente directamente en una corriente de gas que ha de ser desulfurada, inyectándose como absorbente una solución de un complejo de quelato que contiene un ion metálico, preferiblemente iones de hierro (III), o  $NaOH$  acuoso al 5%. En el primer caso se produce una oxidación simultánea del  $H_2S$  unido para formar azufre elemental, que va acompañada de una reducción del ión metálico, preferiblemente de  $Fe$  (III) a  $Fe$  (II). La solución de quelato se regenera posteriormente, preferiblemente por reoxidación del ion metálico. En cambio, cuando se utiliza  $NaOH$  acuoso, la solución que contiene sulfuro se desecha directamente

como residuo peligroso. En ambos casos, la fase líquida y la fase gaseosa se separan de nuevo entre sí después de un tiempo de contacto sumamente corto, para reprimir la absorción simultánea de  $\text{CO}_2$  - junto a  $\text{H}_2\text{S}$  -. Esto tiene lugar por medio de cualquier separador conocido, desde el cual la fase líquida se descarga y se desecha a través de un conducto provisto de una válvula ("valved line"). Debido a la corriente paralela del gas que ha de ser desulfurado y del absorbente inyectado, la separación de fases tiene lugar por sí misma en cuanto la mezcla bifásica ya no está bajo presión.

Por último, de acuerdo con el documento WO 2009/067333 A1, la mezcla de gases que ha de ser desulfurada solo se pone en contacto en la columna con una solución del agente oxidante, que preferiblemente se ajusta a un pH entre 3 y 8. Como agente oxidante, por razones económicas de nuevo se utiliza preferiblemente  $\text{H}_2\text{O}_2$  para oxidar  $\text{H}_2\text{S}$  en azufre elemental, que se separa de la solución.

En el curso de su investigación, los inventores han averiguado que los procedimientos descritos en los últimos documentos a veces conllevan un alto riesgo potencial, ya que, como es sabido, el  $\text{H}_2\text{O}_2$  en solución acuosa tiende a descomponerse en  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2$ . Esta descomposición se cataliza mediante superficies metálicas o iones metálicos, así como otros iones, como por ejemplo  $\text{OH}^-$ , por lo tanto también en solución alcalina. Dado que el oxígeno resultante también puede contribuir a la oxidación que normalmente se pretende del  $\text{H}_2\text{S}$  para obtener azufre elemental o sulfato, dicha descomposición de acuerdo con el estado actual de la técnica con frecuencia no es molesta, sino que a veces incluso es deseable.

Sin embargo, en la desulfuración de "biogás", es decir, de mezclas de gases que contienen componentes combustibles, se pueden producir mezclas de gases altamente explosivas cuando el oxígeno experimenta desorción de la fase líquida a la fase gaseosa, por lo que algunos de los procedimientos arriba descritos para el tratamiento de biogás no son aplicables en absoluto o solo son aplicables con costosas medidas de seguridad.

Por lo tanto, el objetivo de la invención consistía en el desarrollo de un procedimiento mejorado para la desulfuración por absorción de biogás y otras mezclas de gases que contienen componentes combustibles, así como en un dispositivo correspondiente para su implementación.

## 25 **Divulgación de la invención**

En un primer aspecto, la presente invención logra este objetivo proporcionando un procedimiento para desulfurar una mezcla de gases que contiene  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{CO}_2$  mediante absorción selectiva del  $\text{H}_2\text{S}$  en un absorbente básico y posterior oxidación del  $\text{H}_2\text{S}$  absorbido con un agente oxidante, en donde:

30 i) como mezcla de gases que ha de ser desulfurada se utiliza un biogás combustible que contiene  $\text{H}_2$  y/o  $\text{CH}_4$ ;

ii) después de la etapa de absorción realizada en al menos un reactor de absorción se lleva a cabo una etapa de separación de fases en al menos un separador para separar la fase líquida, en forma del absorbente enriquecido con sulfuro, de la fase gaseosa, que contiene los componentes de gas combustible; y

35 iii) la fase líquida así desgasificada procedente del al menos un separador se transfiere a través de un conducto, que comprende uno o más sifones, válvulas o clapetas de retención o deflectores controlados por flotador o por nivel electrónico para evitar que las dos fases se vuelvan a mezclar, a al menos un reactor de oxidación, donde se pone en contacto con un agente oxidante para oxidar el sulfuro con el fin de obtener azufre elemental y/o etapas de oxidación superiores del azufre.

40 De esta manera se garantiza que esencialmente ningún componente de gas combustible entra en contacto con el agente oxidante, por lo que incluso cuando se usa  $\text{H}_2\text{O}_2$ , el agente oxidante generalmente preferente, no existe ningún peligro de que puedan formar mezclas de gases explosivos. Además, incluso cuando se utiliza  $\text{H}_2\text{O}_2$ , no es necesario ajustar un pH ácido del absorbente, lo que reduciría la velocidad de la absorción, ni evitar la presencia de superficies metálicas o iones de metales pesados para inhibir la descomposición.

45 La presente invención no se limita a la realización una sola vez de las tres etapas de absorción, separación de fases y oxidación, sino que cada una de ellas se puede llevar a cabo varias veces seguidas, varias etapas de absorción se pueden alternar con varias etapas de separación de fases, o se pueden realizar en paralelo varias etapas de absorción, cada una seguida por una separación de fases. Por las razones arriba mencionadas, el único factor decisivo consiste en que cada mezcla de gas-líquido formada en las etapas de absorción respectivas se someta al menos a una etapa de separación de fases antes de conducirla a la oxidación.

55 De acuerdo con la presente invención, por razones económicas y de disponibilidad, el  $\text{H}_2\text{O}_2$  es el agente oxidante preferente, y una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino, como por ejemplo  $\text{NaOH}$  o  $\text{KOH}$ , es un absorbente preferente, aunque ni el absorbente ni el agente oxidante están especialmente limitados. Así, como absorbentes también se pueden utilizar, por ejemplo, soluciones de carbonatos metálicos, preferiblemente carbonatos de metales alcalinos, óxidos metálicos u otros hidróxidos metálicos, o también otras soluciones básicas, como por ejemplo carbonato de amonio acuoso o alcanolamina. Si se utiliza  $\text{KOH}$  como absorbente, el  $\text{K}_2\text{SO}_4$

resultante de la oxidación del azufre a sulfato se puede emplear, por ejemplo, como aditivo de fertilizante.

No obstante, de acuerdo con la presente invención es preferible oxidar el sulfuro solo para obtener azufre elemental y no etapas de oxidación superiores, como el sulfito o el sulfato, ya que de este modo se requieren cantidades mucho más bajas de oxidante. Por ejemplo, si se comparan las reacciones de oxidación para obtener azufre elemental y para obtener sulfato, en el primer caso solo se necesita una cuarta parte de la cantidad de oxidante, ya que la transición de  $S^{2-}$  a  $S^0$  requiere la transición de dos electrones, mientras que para la conversión en  $SO_4^{2-}$  se requieren ocho electrones. Además, si se restringe a la oxidación más rápida para obtener azufre elemental, se pueden establecer tiempos de permanencia más cortos en el reactor de oxidación.

En una forma de realización preferente, como etapa adicional iv), una parte de la fase líquida obtenida en la etapa de oxidación iii) se reutiliza para poder aprovechar restos de agente oxidante no consumido contenido en la misma en otra etapa de oxidación.

En general, el procedimiento de la presente invención se puede combinar libremente con cualquier otra etapa de proceso convencional, siempre que esto no afecte negativamente al modo de acción de la invención. Por ejemplo, la corriente de gas que se forma en la etapa de separación de fases se puede someter posteriormente a una etapa de desulfuración fina (por ejemplo, mediante un lecho de carbón activado impregnado con  $KMnO_4$  como filtro o similar), para de este modo obtener una corriente de biogás esencialmente libre de azufre. Alternativa o adicionalmente también se puede someter a un paso de eliminación de  $CO_2$ , por ejemplo en columnas de lavado convencionales (lavado con amina, lavado con agua a presión, adsorción por oscilación de presión, adsorción física, procedimientos de membrana, etc.).

Además, en formas de realización preferentes de la invención, en la etapa de absorción se ajustan de forma conocida tiempos de contacto entre la mezcla de gases que ha de ser desulfurada y el absorbente de menos de 0,1 s, menos de 0,08 s o menos de 0,05 s, para absorber preferiblemente  $H_2S$  y reprimir la absorción de  $CO_2$ .

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un dispositivo para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención, más concretamente un dispositivo para desulfurar una mezcla de gases que contiene  $H_2S$  y  $CO_2$  mediante absorción selectiva y posterior oxidación, que incluye al menos un primer reactor denominado "reactor de absorción", para la adsorción química de la mezcla de gases que ha de ser desulfurada en el absorbente, y al menos un segundo reactor denominado "reactor de oxidación", para la reacción del absorbente enriquecido con  $H_2S$  con agente oxidante, en donde:

para la desulfuración de mezclas de gases que contienen componentes combustibles, como por ejemplo  $H_2$  y/o  $CH_4$ ,

i) entre el al menos un reactor de absorción y el al menos un reactor de oxidación está intercalado al menos un separador para la separación de fases de una mezcla de fase líquida y fase gaseosa formada en el al menos un reactor de absorción; y

ii) desde el al menos un separador sale un conducto impermeable a los gases para transferir la fase líquida al (a los) reactor(es) de oxidación, que comprende uno o más sifones, válvulas o clapetas de retención o deflectores controlados por flotador o por nivel electrónico para evitar que las dos fases se vuelvan a mezclar.

De manera análoga al procedimiento de acuerdo con la invención, con un dispositivo de este tipo de acuerdo con la presente invención se garantiza que esencialmente ningún componente de gas combustible entra en contacto con agentes oxidantes o productos de descomposición de los mismos, por lo que el procedimiento de acuerdo con el primer aspecto de la invención se puede llevar a cabo sin problemas en el aparato de la invención también utilizando  $H_2O_2$  como agente oxidante.

Los reactores, es decir, tanto el (los) reactor(es) de absorción como el (los) reactor(es) de oxidación, se seleccionan preferiblemente entre reactores agitados, mezcladores estáticos y reactores tubulares, para poder proporcionar un dispositivo económico que requiera poco espacio en comparación con los sistemas de desulfuración del estado actual de la técnica. Actualmente son especialmente preferentes los mezcladores estáticos, que, además de las ventajas arriba indicadas, aseguran una buena mezcla con un alto rendimiento.

Como separadores preferiblemente se utilizan separadores de gotas seleccionados entre separadores de contacto, por ejemplo separadores de láminas, y separadores centrífugos, por ejemplo ciclones, aunque también entran en consideración por ejemplo filtros de choque o desnebulizadores de tejido metálico.

El conducto impermeable a los gases entre el separador y el reactor de oxidación puede incluir, por ejemplo, válvulas o clapetas de retención y/o deflectores controlados por flotador o por nivel electrónico (por ejemplo, bombas de condensado controladas por interruptor de nivel), para evitar que el absorbente desgasificado, cargado con  $H_2S$ , se mezcle de nuevo con componentes de gas combustibles. Con un nivel de presión adecuado en la etapa de absorción y la etapa de oxidación, el conducto también puede incluir simplemente un sifón para el mismo propósito, lo que constituye una solución económica.

5 Para el transporte de las corrientes de gas y líquido involucradas en el proceso, algunos de los conductos de entrada y de salida requeridos hacia y desde los reactores, cuya disposición y funcionamiento son familiares para el experto medio en la técnica, pueden ser presurizables, incluir boquillas unitarias o binarias, o incluso entradas de tubos simples, opcionalmente en combinación con boquillas Venturi. Preferiblemente, la presurización puede tener lugar directamente con gas de producto desulfurado reciclado (por ejemplo, metano), obtenido en el procedimiento según invención por ejemplo con una presión de 5 bares.

10 Los compresores de gas o las bombas de líquidos requeridos para un funcionamiento sin problemas se han de prever en lugares correspondientes, lo que resulta familiar para los expertos en la técnica en la misma medida que la previsión de componentes adicionales del dispositivo, como por ejemplo tanques de almacenamiento para las sustancias y mezclas de sustancias involucradas en el proceso, sondas de pH para medir el pH de las corrientes de proceso, dispositivos de control manuales o preferiblemente electrónicos para bombas y/o válvulas y similares.

15 Además, en formas de realización preferentes, la base acuosa utilizada como absorbente, por ejemplo NaOH, se puede preparar inmediatamente antes su utilización en el procedimiento según la invención, por ejemplo disolviendo NaOH sólido o diluyendo una solución concentrada de NaOH en la cantidad requerida de agua. Por ejemplo, se puede partir de NaOH al 50% comercialmente disponible, que se diluye a la concentración deseada.

### Breve descripción del dibujo

Para fines de ilustración, y no a modo de limitación, a continuación se describe más detalladamente una forma de realización preferente de la presente invención con referencia al dibujo adjunto, la Figura 1, que es un diagrama de flujo de una realización preferente de la invención.

### 20 Descripción detallada de la invención

En el diagrama de flujo de la Figura 1, a la izquierda están indicadas fuentes o depósitos de los materiales de partida, es decir, para al menos una mezcla de gases con contenido de azufre SG que contiene un gas combustible, agua W, absorbente A y oxidante O.

25 En este ejemplo, el absorbente A consiste en NaOH acuoso, por ejemplo una solución al 50% que se puede obtener de forma económica en el comercio, que se transporta desde un tanque 10 por medio de una bomba 11 hasta el punto de mezcla 9, donde se combina con agua dulce W, que también se lleva a través de una válvula de regulación (o una bomba) 7 hasta el punto de mezcla 9, que por su parte puede consistir en una simple entrada de tubo, una pieza en T o en Y o similares, pero también en una unidad de mezcla, como por ejemplo un mezclador estático, que puede estar previsto además o en lugar del mezclador 12 posterior. En el conducto de alimentación de agua se muestra un caudalímetro 8 que permite regular la corriente de agua.

30 Como alternativa a la solución al 50%, también es posible preparar una solución con la concentración deseada a partir de NaOH sólido (o KOH, en general entra en consideración cualquier base adecuada para este propósito) y agua, lo que no es preferible porque la manipulación es más costosa (dosificación de sólidos, calor de reacción).

35 Desde el punto de mezcla 9, la mezcla pasa al mezclador 12, preferiblemente un mezclador estático, donde se forma una solución homogénea con la concentración deseada (por ejemplo, al 10 o al 20%).

40 Ésta se pone en contacto en el punto 6 con el biogás SG que ha de ser desulfurado, tratándose preferiblemente de una boquilla Venturi en la que el gas, con una elección adecuada de los parámetros de corriente (presión, viscosidad, dimensiones, etc.), por así decirlo aspira o arrastra el absorbente líquido. Alternativamente, el componente 6 también puede estar realizado como contactor de pulverización, por ejemplo como una boquilla unitaria o binaria.

45 Desde allí, la mezcla del biogás que ha de ser desulfurado y el medio de absorción se conduce a al menos un primer reactor, el reactor de absorción 1. Tal como se ha mencionado más arriba, éste consiste preferiblemente en un reactor tubular o más preferiblemente en un mezclador estático, con los que se pueden lograr altos rendimientos, es decir, tiempos de permanencia cortos, y una buena mezcla. Los tiempos de permanencia cortos producen una adsorción química preferente de H<sub>2</sub>S en comparación con CO<sub>2</sub>, lo que produce un mayor enriquecimiento del absorbente con H<sub>2</sub>S en comparación con el CO<sub>2</sub>. De este modo también se reduce la cantidad total de gas absorbido, por lo que se requiere menos solución alcalina para la neutralización del CO<sub>2</sub> y, en general, se reduce el volumen de las corrientes de proceso que han de ser transportadas a través de la planta, por lo que, por ejemplo, los componentes posteriores de la instalación se pueden dimensionar con un tamaño más pequeño.

50 Desde el reactor de absorción 1, la mezcla obtenida de líquido y gas de acuerdo con la presente invención entra en el separador 3, en el que se separan las fases. De acuerdo con la presente invención, esto tiene lugar preferiblemente por medio de un separador de gotas que, como se ha mencionado más arriba, se puede seleccionar entre separadores de contacto, como por ejemplo separadores de láminas, y separadores centrífugos, por ejemplo ciclones. Preferiblemente se trata de un desnebulizador de malla metálica o tejido metálico o de un filtro de choque ("separador por coalescencia").

El gas combustible separado de este modo del líquido, desulfurado por absorción del H<sub>2</sub>S en el absorbente líquido, se dirige a la salida de gas G, mientras que la fase líquida, es decir, el absorbente líquido enriquecido con H<sub>2</sub>S, de forma preferente simplemente se deja salir y se conduce al reactor de oxidación 2.

5 De acuerdo con la presente invención es esencial que la fase líquida y la fase gaseosa, que contiene componentes combustibles como por ejemplo metano, no se puedan volver a mezclar, para que no se pueda formar ninguna mezcla de gases explosiva debido a entrada de oxígeno o similares.

10 Por este motivo, el conducto de salida de líquido 4 del separador 3 se hermetiza eficazmente con respecto a este último. La elección de los medios no está particularmente limitada y depende, entre otras cosas, del rendimiento previsto de la instalación y de las relaciones de presión seleccionadas en cada caso. Por ejemplo entran en consideración válvulas y/o clapetas de retención o deflectores controlados por flotador o por nivel electrónico. Con un nivel de presión adecuado antes y después del separador, es decir, en la etapa de absorción y la etapa de oxidación, el conducto de salida de líquido también puede incluir simplemente un sifón, lo que constituye una solución económica preferente. En la Figura 1 está dibujado uno con la referencia 5, pero aquí es simplemente representativo de cualquier medio para hermetizar el conducto 4 con respecto al separador 3.

15 El conducto 4 puede comprender además detectores, tal como también se ilustra esquemáticamente en la Figura 1, por ejemplo para la medición del pH (referencia 15) o para la medición de la conductividad (referencia 16), con el fin de analizar la composición de la fase líquida, en especial con respecto al contenido de sulfuro, y poder regular en consecuencia las corrientes del proceso - de forma (semi)automática o manual -.

20 En el punto de mezcla 17, lo análogo se aplica como anteriormente al punto de mezcla 9, el absorbente enriquecido con sulfuro y liberado de gas combustible se mezcla con agente oxidante O, que se transporta desde una reserva 13 por medio de una bomba 14. A continuación, la mezcla líquida se conduce al reactor de oxidación 2, donde se completa la oxidación del sulfuro para obtener azufre elemental o etapas de oxidación superiores del mismo, como por ejemplo sulfito o sulfato.

25 Al igual que anteriormente el reactor de absorción 1, el reactor de oxidación 2 también se selecciona preferiblemente entre reactores agitados, mezcladores estáticos y reactores tubulares, lo que garantiza una buena mezcla con altos rendimientos y rentabilidad y con poca necesidad de espacio, en especial cuando se usa un mezclador estático.

30 El reactor de oxidación 2 puede comprender preferiblemente un intercambiador de calor 18 u otros medios adecuados para la disipación de calor, o estos pueden, en función del calor de reacción dependiente de la concentración en el reactor, estar conectados delante o detrás de éste. El calor así disipado se puede usar, por ejemplo, para calentar otros procesos en el procedimiento, por ejemplo para ajustar la temperatura del gas antes de la absorción.

35 Como último componente antes de la descarga del absorbente con contenido de azufre, sulfito y/o sulfato SA, que, dependiendo de la estequiometría, también contiene cantidades más o menos grandes de agente oxidante, la Figura 1 muestra un detector 19 preferente para medir el potencial redox con el fin de determinar la eficiencia del reactor de oxidación y poder regular la cantidad de agente oxidante en función de la misma.

Es evidente que este diagrama de flujo muestra una forma de realización ejemplar, relativamente simple, de la invención que puede ser optimizada y adaptada sin problemas a las circunstancias y los fines de aplicación respectivos por el experto medio en la técnica sin una experimentación excesiva.

40 Tal como se ha mencionado anteriormente, en particular los dos reactores 1 y 2 se pueden prever en realización múltiple, siendo posibles tanto la operación en paralelo como la operación en serie de varios reactores. Además, no solo para estos fines, todas las corrientes de proceso se pueden ramificar de cualquier manera, o una corriente de proceso o una parte de la misma se pueden reciclar, por ejemplo para aumentar la eficiencia de una etapa del proceso con el fin de presurizar conductos u operar boquillas (Venturi) o similares con gas desulfurado G.

45 Además pueden estar previstos otros reactores para procesos adicionales, como por ejemplo los procesos anteriormente mencionados (desulfuración fina, lavado con CO<sub>2</sub>, etc.) en relación con el primer aspecto de la invención combinados con el procedimiento de acuerdo con la invención, junto con los tanques de almacenamiento, conductos, etc. correspondientes.

50 En cualquier caso, como se puede ver en la anterior descripción, la invención proporciona un procedimiento eficaz y un dispositivo correspondiente mediante los cuales se pueden desulfurar de forma eficaz, fiable y económica mezclas de gases que contienen componentes combustibles, en particular biogás resultante de la fermentación o gasificación de biomasa.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para desulfurar una mezcla de gases que contiene sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) y dióxido de carbono ( $CO_2$ ) mediante absorción selectiva del  $H_2S$  en un absorbente básico y posterior oxidación del  $H_2S$  absorbido con un agente oxidante, en donde:
- 5 i) como mezcla de gases que ha de ser desulfurada se utiliza un biogás combustible que contiene  $H_2$  y/o  $CH_4$ ;
- ii) después de la etapa de absorción realizada en al menos un reactor de absorción (1) se lleva a cabo una etapa de separación de fases en al menos un separador (3) para separar la fase líquida, en forma del absorbente enriquecido con sulfuro, de la fase gaseosa, que contiene los componentes de gas combustible;
- 10 y
- iii) la fase líquida así desgasificada procedente del al menos un separador (3) se transfiere a través de un conducto (4), que comprende uno o más sifones, válvulas o clapetas de retención o deflectores (5) controlados por flotador o por nivel electrónico para evitar que las dos fases se vuelvan a mezclar, a al menos un reactor de oxidación (2), donde se pone en contacto con un agente oxidante con el fin de oxidar el sulfuro para obtener azufre elemental y/o etapas de oxidación superiores del azufre.
- 15
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el agente oxidante comprende peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ).
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que como absorbente se utiliza una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino.
- 20
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el sulfuro se oxida para obtener azufre elemental.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que, como etapa adicional iv), una parte de la fase líquida obtenida en la etapa de oxidación iii) se reutiliza como agente oxidante.
- 25
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que en la etapa de absorción se ajustan tiempos de contacto entre la mezcla de gases que ha de ser desulfurada y el absorbente de menos de 0,1 s, menos de 0,08 s o menos de 0,05 s.
7. Dispositivo para desulfurar una mezcla de gases que contiene  $H_2S$  y  $CO_2$  mediante absorción selectiva y posterior oxidación, que incluye al menos un reactor de absorción (1), para la adsorción química de la mezcla de gases que ha de ser desulfurada en el absorbente, y al menos un reactor de oxidación (2), para la reacción del absorbente enriquecido con  $H_2S$  con agente oxidante, en donde, para la desulfuración de mezclas de gases que
- 30 contienen componentes combustibles, como por ejemplo  $H_2$  y/o  $CH_4$ ,
- i) entre el al menos un reactor de absorción (1) y el al menos un reactor de oxidación (2) está intercalado al menos un separador (3) para la separación de fases de una mezcla de fase líquida y fase gaseosa formada en el al menos un reactor de absorción (1); y
- 35 ii) desde el al menos un separador (3) sale un conducto (4) impermeable a los gases para transferir la fase líquida al (a los) reactor(es) de oxidación (2), que comprende uno o más sifones, válvulas o clapetas de retención o deflectores (5) controlados por flotador o por nivel electrónico para evitar que las dos fases se vuelvan a mezclar.
8. Dispositivo según la reivindicación 6, caracterizado por que los reactores (1, 2) se seleccionan entre reactores agitados, reactores tubulares y, en particular, mezcladores estáticos.
- 40
9. Dispositivo según la reivindicación 7 u 8, caracterizado por que el separador (3) consiste en un separador de gotas seleccionado entre separadores de contacto y separadores centrífugos.
10. Dispositivo según una de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado por que el conducto (4) impermeable a los gases incluye una bomba controlada por nivel y/o un deflector (5) controlado por flotador.
- 45
11. Dispositivo según una de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizado por que algunos de los conductos de entrada y de salida hacia y desde los reactores (1, 2) son presurizables y/o incluyen una o más boquillas (6).

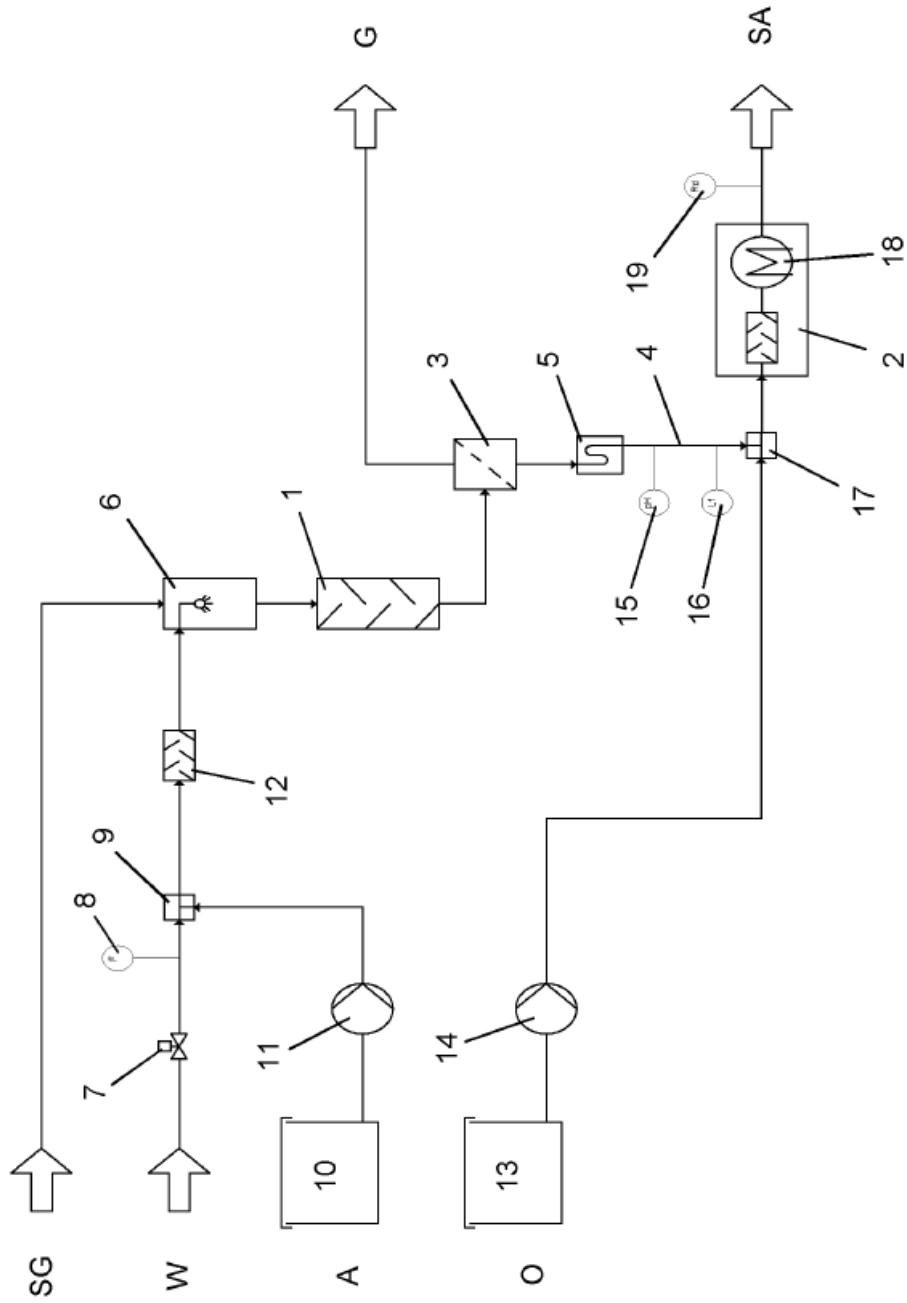


Figura 1