

## CAPÍTULO 2. DEPURACIÓN DEL GAS.

### 2.1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se describe el estado de la técnica sobre la tecnología de depuración por vía húmeda utilizada para eliminar los compuestos ácidos, tales como el  $H_2S$ , del gas de síntesis obtenido de carbón. A continuación se hace un repaso de los procesos por vía seca y temperatura moderada precursores de la técnica que se postula en esta tesis.

Posteriormente se describen los absorbentes regenerables para alta temperatura y presión posibles candidatos para la desulfurización en condiciones tales que suponen una mejora en el rendimiento global del proceso de obtención de energía: Alta temperatura y presión, con concentraciones de salida de contaminantes muy bajas.

Finalmente se dan las características del absorbente estudiado en este trabajo, con la investigación llevada a cabo sobre el desarrollo del mismo, y se pasa a dar los objetivos a cubrir utilizando este sólido en este trabajo de tesis, que se detalla en posteriores capítulos, así como las pruebas a realizar en reactores a escala reducida, con los que se pretende obtener información suficiente para la validación de los modelos matemáticos, que han de ser parte constitutiva de la modelización global del proceso de obtención del gas de síntesis purificado a partir de combustibles fósiles o renovables.

### 2.2. PURIFICACIÓN DEL GAS DE SÍNTESIS. ESTADO DE LA TÉCNICA.

El primer paso en la purificación es la eliminación de las partículas sólidas o líquidas arrastradas por la corriente de gas, después se extraen los contaminantes gaseosos que darían lugar a corrosión en las turbinas, o porque son contaminantes atmosféricos que han de suprimirse o reducir su concentración para cumplir las regulaciones medioambientales. En la determinación de la secuencia óptima de procesos para purificar el gas obtenido en una planta de gasificación de carbón, se han de considerar varios aspectos. En primer lugar, se ha de tener en cuenta la composición del gas obtenido de la planta de gasificación, puesto que los gases de diferentes procesos de gasificación pueden ser muy diferentes (tabla 2.1). Algunos procesos dan lugar a un gas con un reducido número de componentes, mientras otros producen un gran número de compuestos de alto peso molecular, pudiendo estar algunos de ellos en concentraciones muy pequeñas, pero que aún así condicionan los procesos que se encuentran posteriormente.

Tabla 2.1. Composición típica del gas producido por los diferentes tipos de gasificadores [Meyers, 1984].

Componente	Tipo de gasificador		
	Presurizado de lecho fijo (Lurgi).	Lecho fluidizado atmosférico.	De arrastre, atmosférico.
CO <sub>2</sub>	32.0	19.0	12.1
CO	15.3	35.3	57.3
H <sub>2</sub>	38.9	41.4	28.2
CH <sub>4</sub>	9.8	2.4	0.1
N <sub>2</sub>	0.3	0.6	1.2
H <sub>2</sub> S	1.0	1.2	1.1
Sulfuro orgánico	0.1	0.1	
C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	0.6	Trazas	
Olefinas	0.4	Trazas	
NH <sub>3</sub>	0.7	Trazas	
Alquitrán	0.2	Trazas	
BTX*	0.6	Trazas	
Fenoles	0.1		
HCN	Trazas		

\* Benceno, Tolueno, Xileno

En segundo lugar, la composición requerida para el gas producto es obviamente de gran importancia en la etapa de purificación. A este respecto es de interés no poner especificaciones innecesariamente severas en la calidad del mismo. En muchos casos el coste de eliminar componentes no deseados se incrementa rápidamente conforme se aumenta el nivel de pureza.

Finalmente, después de que las especificaciones del gas alimentado y del gas producto se han fijado, se selecciona el sistema óptimo de purificación basándose en el criterio de menor coste que cumpla las limitaciones medioambientales, de eficacia demostrada y flexibilidad con respecto al caudal y la variación en la composición del gas.

Se describen a continuación los procesos típicos de purificación de gases utilizados en la actualidad, previamente a la introducción de los nuevos métodos de purificación por absorción en óxido metálico desarrollados en esta tesis.

## **2.2. PROCESOS DE PURIFICACIÓN PARA GAS DE BAJO Y MEDIO PODER CALORÍFICO.**

El modo más simple de uso del gas de gasificación es la combustión directa en una instalación situada junto al gasificador, sin otro tratamiento que la eliminación de las partículas arrastradas y de los líquidos, así como del sulfuro de hidrógeno.

Si el gas se ha obtenido por gasificación empleando aire, siempre se genera en el propio lugar de uso de este gas, tal como se ha descrito en el párrafo anterior. El de medio poder calorífico, obtenido utilizando oxígeno, es frecuentemente distribuido a grandes distancias, lo que puede necesitar de la reducción del contenido de monóxido de carbono tóxico. También puede ser económicamente ventajoso incrementar el poder calorífico del gas separándole el dióxido de carbono.

El gas natural sintético requiere esta eliminación de CO<sub>2</sub>, seguida de la reacción de metanación del monóxido de carbono. El catalizador de metanación es muy sensible al contenido de azufre, por lo que debe reducirse a un nivel muy bajo antes de la metanación.

El gas que se ha de emplear en la síntesis Fischer-Tropsch y para la producción de metanol, es decir para combustibles líquidos, requiere la reacción catalítica del hidrógeno y del monóxido de carbono a alta presión. Tanto para la síntesis Fischer-Tropsch realizada en SASOL, que se lleva a cabo a 20-25 Bar, como la síntesis de metanol, a unos 50 Bar, se requiere la reducción del H<sub>2</sub>S para evitar el envenenamiento del catalizador.

## **2.3. DESCRIPCIÓN DE LOS PROCESOS DE TRATAMIENTO DEL GAS.**

En el caso de los gasificadores de lecho fijo, el gas contiene cantidades significativas de alquitranes y de hidrocarburos de alto peso molecular, incluyendo benceno, tolueno y xileno. Los procesos de lecho fijo a presión, incorporan un recipiente de enfriado en el que el gas se refrigera por contacto directo con líquidos fríos recirculados. A continuación sigue una caldera de recuperación en disposición vertical con la que se previene que los condensados oleosos se acumulen en depósitos sobre las paredes de tubos.

El gas de bajo poder calorífico generado por gasificadores de lecho móvil a baja presión, normalmente se pasa a través de ciclones para separar sólidos y gotitas de alquitrán. Si se ha de desulfurizar, se enfría y después se pasa por precipitadores electrostáticos o lavadores para eliminar alquitranes.

La mayoría de los gasificadores fluidizados o de arrastre, producen gas libre de alquitranes. El tratamiento típico es el paso a través de ciclones antes de pasar a un lavado con agua. Para los de lecho de arrastre el gas está a mucha mayor temperatura, y se suele emplear una caldera permisiva a la presencia de cierta cantidad de cenizas fundidas arrastradas, antes del lavado con agua.

## 2.4. ELIMINACIÓN DE GASES ÁCIDOS: MÉTODOS DE PURIFICACIÓN A BAJA TEMPERATURA.

Los dos gases ácidos que deben ser eliminados son sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono. El sulfuro de hidrógeno ha de reducirse hasta concentraciones muy bajas si el gas se ha de emplear para la síntesis de amoníaco, metanol, metano, o de hidrocarburos líquidos, puesto que los catalizadores de estos procesos no lo toleran. Si el gas se ha de usar para la obtención de energía por combustión, se ha de eliminar debido a las restricciones en las emisiones, para prevenir la contaminación ambiental. Generalmente es más económico eliminar el H<sub>2</sub>S del gas, que el SO<sub>2</sub> de los productos de combustión. La eliminación del CO<sub>2</sub> es necesaria para sacar carbono del sistema, alcanzando la correcta relación carbono-hidrógeno para las síntesis siguientes, o para aumentar el poder calorífico del gas y reducir el coste de transporte, o para que sea un sustituto del gas natural.

Ambos gases se pueden eliminar por absorción en contracorriente, a elevada presión, en un líquido que discurre por una columna de platos o de relleno. La disolución se regenera por desorción, empleando usualmente vapor, o por disminución de la presión en otra columna. Estos procesos pueden ser divididos en absorción física o química.

### 2.4.1. SISTEMAS DE ABSORCIÓN QUÍMICA.

Utilizan un reactivo alcalino que reacciona químicamente con los gases ácidos. El diagrama de flujos puede ser muy simple, consistente en un absorbedor, un desorbedor, una bomba de recirculación, un calderín y un condensador, como se muestra en la figura 2.1.

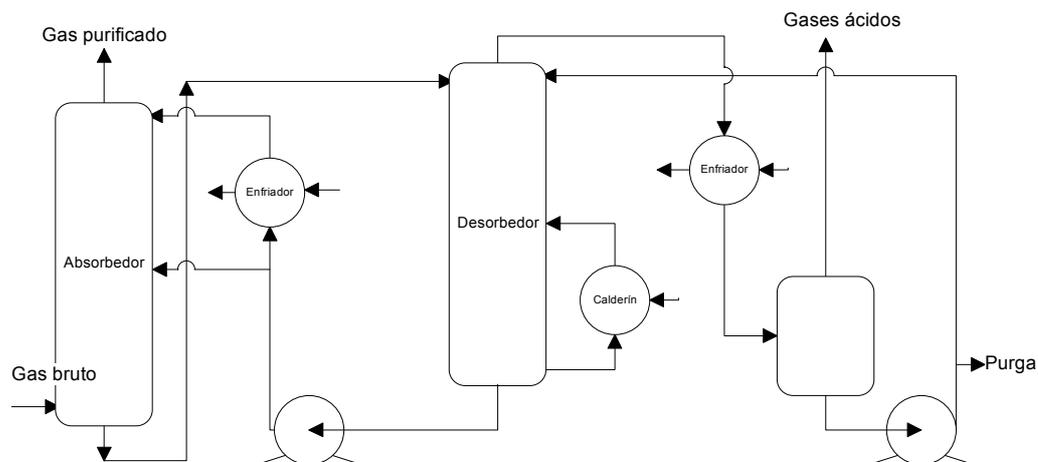


Figura 2.1. Proceso típico de absorción química de gases ácidos [Meyers, 1984].

Algunos de los procesos de absorción química más conocidos, se muestran en la tabla siguiente. La mayoría están basados en el carbonato de potasio o en una alcanolamina. La monoetanol amina (MEA) y la dietanolamina (DEA) son álcalis más fuertes que el carbonato de potasio, por lo que reducen en mayor grado el contenido de los gases ácidos. La capacidad de absorción es también mayor para las alcanolaminas. Se suelen utilizar aditivos para incrementar la capacidad de absorción de las soluciones de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Por otro lado se necesita más energía térmica para regenerar la solución de MEA o DEA debido a la mayor afinidad por los ácidos. También ocurre que las alcanolaminas pueden dar lugar a reacciones químicas no deseadas (especialmente la metanol amina), formándose productos que degradan la solución e incrementan la corrosión.

Aunque las soluciones alcalinas tienen mayor afinidad por el H<sub>2</sub>S que por el CO<sub>2</sub>, la diferencia no es suficiente para que se puedan considerar separaciones selectivas de uno de ellos. Las aminas terciarias parece ser que exhiben una mayor selectividad para el H<sub>2</sub>S, lo que ha dado lugar a algún proceso empleado con este fin, incluso con la utilización de etapas para incrementar la separación.

Tabla 2.2. Algunos procesos de absorción química.

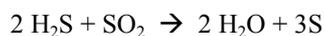
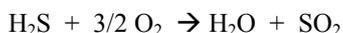
PROCESO	ABSORBENTE (en solución acuosa)
Con aminas	
Adip (Shell Dev. Co.)	Diisopropanolamina
Amine Guard (Union Carbide)	MEA+inhibidores de corrosión
DEA	Dietanolamina
Econamine (Fluor Corp.)	Diglicolamina
Con carbonatos	
Benfield (Union Carbide)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + aditivos
Catacarb (Eickmeyer & Ass.)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + aditivos
Gianmarco-Vetrocoke (Gianmarco..)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + aditivos

Posteriormente los gases desorbidos son tratados generalmente en una planta Claus, dando lugar a azufre sólido elemental, comercializable.

La reacción global de la planta Claus es:



realizada en dos etapas:



La elección del proceso de limpieza está afectado por la presencia de otras impurezas en el gas: NH<sub>3</sub>, COS, CS<sub>2</sub>, mercaptanos, de más difícil separación, que pueden condicionarlo.

## 2.4.2. SISTEMAS DE ABSORCIÓN FÍSICA.

En estos no hay reacción química entre los gases y la disolución. La absorción depende únicamente de la solubilidad del gas, y por tanto de la presión parcial del mismo. A baja presión parcial, la capacidad de absorción de los absorbentes físicos es considerablemente inferior a la de los químicos, pero la cosa cambia cuando la presión parcial es suficiente. Por lo tanto la absorción física se suele emplear en procesos a alta presión. También hay que tener en cuenta que la temperatura influye en la solubilidad de los gases en líquidos, siendo mayor a menor temperatura.

Una ventaja de los procesos de absorción física es la selectividad, dado que el H<sub>2</sub>S es mucho más soluble que el CO<sub>2</sub>, puede ser eliminado selectivamente de un gas que los contenga a ambos. Por otro lado todos los gases presentan cierta solubilidad, por lo que siempre se producen pérdidas de los gases producto, por lo que la desorción se realiza por etapas, reciclándose las primeras al absorbedor.

Otra ventaja de la absorción física es su habilidad para eliminar trazas de otros compuestos no deseados, tales como hidrocarburos de alto peso molecular, HCN, y compuestos orgánicos sulfurados, sin la formación de productos de reacción no deseados.

La desventaja es que el proceso de absorción física puede complicarse debido a la presencia de absorción selectiva en etapas, desorción en varias etapas, los reciclos, etc. Pero las bajas temperaturas de operación, la no corrosividad, hacen que el material de construcción pueda ser acero al carbono. Por otro lado, dado que no existe reacción química entre el solvente y el soluto, se necesita un menor consumo de energía para desorber los gases ácidos.

La elección del proceso depende también de la presencia de otras impurezas en el gas. El disulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>), y el sulfuro de carbonilo (COS), pueden afectar de forma adversa a la eliminación de H<sub>2</sub>S.

Debido a la débil interacción del soluto con el solvente, la regeneración puede hacerse utilizando aire o nitrógeno. Una característica de estos solventes físicos es que absorben también el CO<sub>2</sub> y los compuestos orgánicos de azufre (COS, CS<sub>2</sub>, mercaptanos, tiofeno), en función de las solubilidades correspondientes.

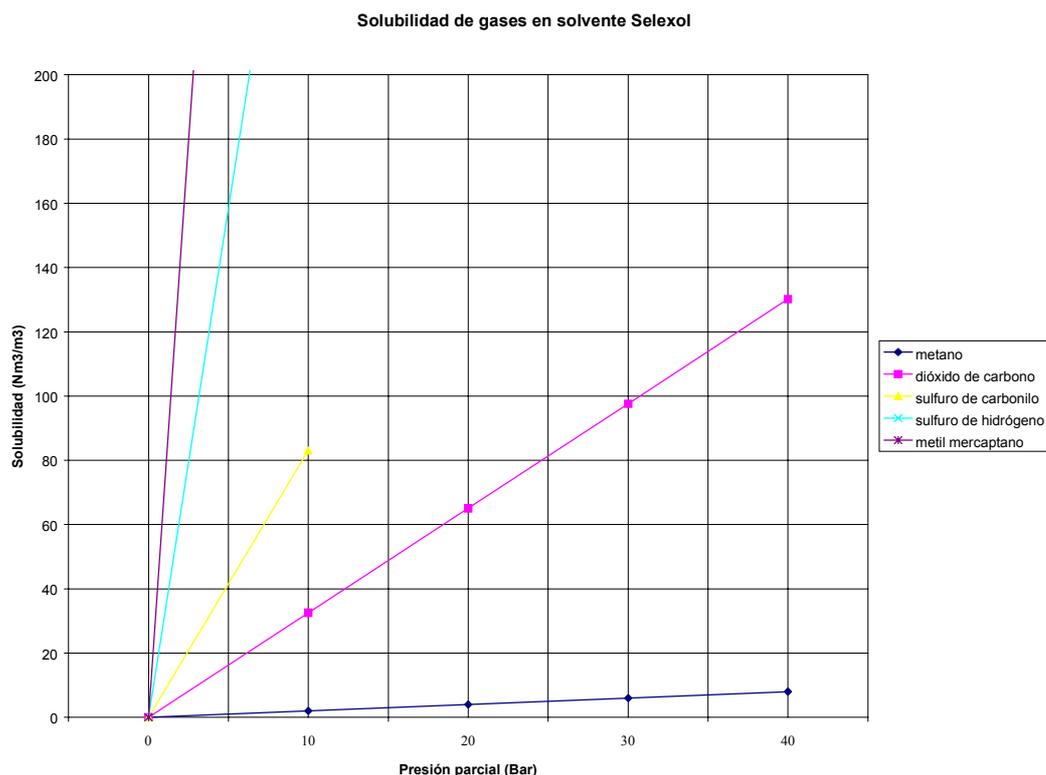


Figura 2.2. Solubilidad de gases en el disolvente del proceso SELEXOL.

En la tabla 2.3 se muestran varios procesos comerciales.

Tabla 2.3. Principales procesos de absorción física.

PROCESO	ABSORBENTE
Estasolván(Friedrich Uhde GmbH)	n tributil-fosfato
Fluor Solvent (Fluor Corp.)	Carbonato de propileno
Purisol (Lurgi M.)	n-metil 2 pirrolidina
Rectisol (Linde AG.)	Metanol
Selexol (Norton Ch. P.)	Éter dimetilico de polietilenglicol
Sepasolv (BASF AG.)	Éteres metilisopropílicos de etilenglicol

### 2.4.3. SISTEMAS DE OXIDACIÓN HÚMEDA.

Existen procesos para eliminación selectiva del H<sub>2</sub>S, que se convierte en azufre elemental. Han sido utilizados comercialmente en una amplia gama de presiones, desde atmosférica hasta 65 Bar. Emplean una solución alcalina (normalmente carbonato de sodio o de potasio), conteniendo un portador de oxígeno, que da lugar a la reacción de oxidación siguiente:



El ciclo se cierra al regenerar el portador de oxígeno con una oxidación con aire.

Tabla 2.4. Procesos de oxidación húmeda del H<sub>2</sub>S.

PROCESO	ABSORBENTE Y REACTANTE
Gianmarco-Vetrocoke (Gianmarco-Vetrocoke)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +arseniato
Stretford (British Gas Corp.)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +ácido disulfónico de antraquinona + vanadio
Takahax (Tokyo Gas Co.)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + ácido sulfónico de naftaquinona

### 2.5. MÉTODOS A ALTA TEMPERATURA (HOT GAS CLEAN-UP).

Para proteger las cuchillas de las turbinas de gas de la erosión y la corrosión, el primer paso es eliminar los sólidos arrastrados o cenizas volantes con filtros cerámicos que pueden operar a la temperatura de salida del reactor de gasificación. Estas cenizas son una mezcla de cenizas de carbón y coque que presentan características reactivas, corrosivas, erosivas, cohesivas y adhesivas. En los sistemas de gasificación de lecho fluidizado estos filtros se colocan inmediatamente después de ciclones que eliminan la mayor parte de los sólidos arrastrados devolviéndolos al lecho del reactor. Las partículas de menor tamaño no retenidas por los ciclones se consiguen separar con estos filtros cerámicos [Scott, 1996].

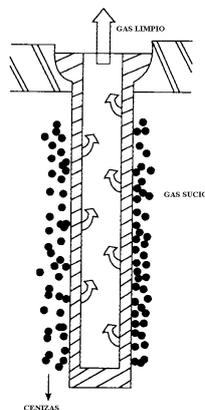


Figura 2.3. Filtro cerámico en desarrollo para uso en alta temperatura.

Posteriormente se lleva a cabo el proceso químico, la eliminación de los componentes gaseosos minoritarios, entre los que está el ácido sulfhídrico, de la mezcla de gases provenientes de la gasificación de carbón. Este proceso pretende ser una alternativa al proceso típico de limpieza del gas por vía húmeda. Esta nueva vía se justifica porque al operar a elevada temperatura (próxima a la de gasificación) ayuda a incrementar la eficiencia energética del proceso global de ciclo combinado, ya que reduce o elimina la necesidad de enfriamiento del gas producido en el gasificador antes de la eliminación de partículas y de la desulfuración. Esto mejora la eficiencia global de la planta, además de que reduce o elimina la necesidad de intercambiadores de calor, y de tratamiento de los condensados producidos. Por lo tanto se ofrece un sistema más sencillo, en el que se ha eliminado una corriente acuosa que había de ser tratada.

El proceso químico es una reacción gas-sólido no catalítica, mediante la cuál el contaminante gaseoso reacciona con el sólido, dando un producto sólido, separándose así de la corriente gaseosa. De las reacciones gas-sólido cabe decir que no son catalíticas, tanto en la absorción como en la regeneración hay variaciones de las propiedades del sólido de acuerdo con la variación de composición que sufre. Los tipos de contactores gas-sólido más apropiados para este proceso son aquellos que pueden operar en continuo.

El proceso que se propone es cíclico: Hay una parte de absorción de los compuestos de azufre con deposición de los mismos en la fase sólida, y una segunda parte de regeneración del reactante sólido para recuperar su capacidad de absorción. Una característica del sólido absorbente es pues su regenerabilidad.

Inicialmente las alternativas a estudiar para los contactores gas-sólido son: Lecho fijo, lecho móvil, lechos fluidizados: de burbujeo, turbulentos y circulantes. De estos, el lecho fijo se elimina por su necesidad de operar de forma alternativa en absorción o regeneración, con lo que se habría de contar con un sistema de válvulas capaces de operar a alta temperatura y presión, y con presencia de partículas de sólido arrastrado etc., lo que complica el proceso. La alternativa del lecho móvil tiene la ventaja de que cuenta con circulación del sólido, por lo que éste puede pasar del absorbedor al regenerador, y operar así de una forma continua, sin necesidad de valvulería. Pero presenta el inconveniente de que se ha de disponer de sólido con suficiente resistencia a la atrición, para que no sufra fractura o desgaste mecánico por rozamiento, y llegue a un tamaño que lo haga arrastrable por la corriente de gas. Esto supondría pérdida de sólido y encarecería por tanto el proceso con el coste añadido de este sólido que se habría de reponer. Para el estado actual de desarrollo del sorbente quedan como más viables los procesos fluidizados. De estos, los que pueden operar con sólido de características mecánicas peores son los que operan a menores velocidades de gas, que son los fluidizados de burbujeo (al menos a priori).

La tarea de modelización a realizar pretende obtener herramientas informáticas (modelos matemáticos en soporte informático) que permitan el estudio de los parámetros y posibilidades de operación, de estos sistemas, de forma que sirvan al diseño de estos procesos de limpieza de gases. De las consideraciones previas mencionadas, se han realizado modelos de lechos móviles, y de lechos fluidizados de burbujeo.

Se deberá tener en cuenta que los haluros son los principales contaminantes presentes en forma de trazas, juntamente con algunos metales volátiles. La cantidad de haluros y de metales volátiles puede variar mucho en función del tipo de carbón utilizado. Normalmente estos son eliminados de la corriente gaseosa en la etapa previa de enfriamiento del gas, y de lavado con agua, antes de la etapa de eliminación de H<sub>2</sub>S por vía húmeda. Por tanto los haluros pueden presentar un problema si se usa un proceso de eliminación de H<sub>2</sub>S a alta temperatura, en el que se han eliminado estas etapas a baja temperatura.

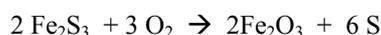
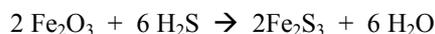
### 2.5.1. ANTECEDENTE HISTÓRICO DE LOS PROCESOS DE ABSORCIÓN-OXIDACIÓN POR VÍA SECA.

Se desarrollaron en Europa principalmente, para los procesos de purificación de gas de coquerías, gas carburado, gas de síntesis, etc. Son selectivos para los compuestos de azufre y otros agentes oxidables, pero no para aquellos que no son oxidables en las condiciones de operación.

#### *Proceso de óxido de hierro.*

Es uno de los más antiguos para la eliminación de compuestos de azufre de gases industriales. Se introdujo en Inglaterra a mediados del siglo XIX para sustituir a procesos de purificación por vía húmeda que empleaban hidróxido de calcio, Ca(OH)<sub>2</sub>, como agente activo. Es todavía utilizado para el tratamiento de gas de carbón. Su mayor campo de aplicación es donde se desea una eliminación completa del sulfuro de hidrógeno.

Es un proceso de oxidación por vía seca, que se ajusta a las reacciones:



en el proceso global, uniendo ambas reacciones, se tiene, como en el proceso Claus:

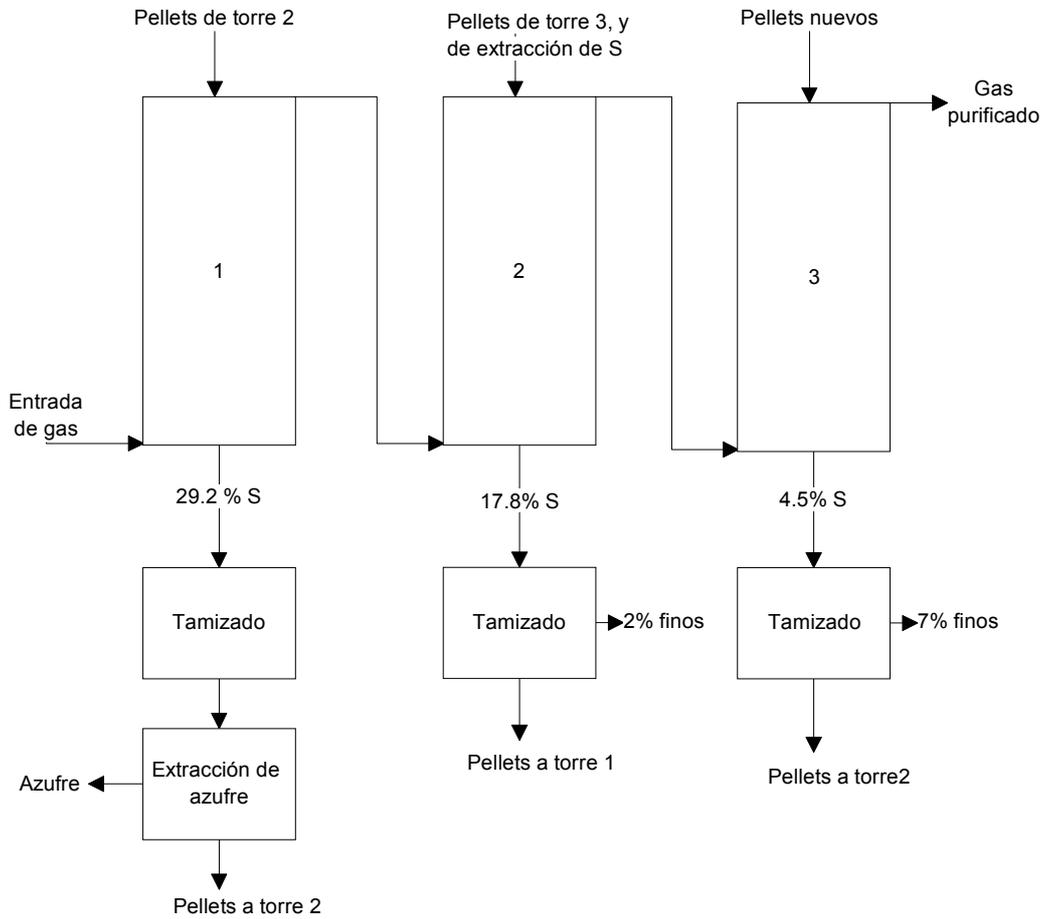
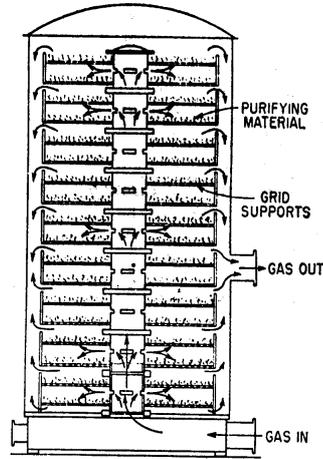
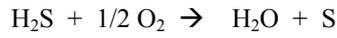


Figura 2.4. Ejemplos de desulfurización empleando óxidos metálicos. a) Torre Thyssen-Lenze de absorción de  $\text{H}_2\text{S}$  en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . El sólido está dispuesto en bandejas. Proceso discontinuo. b) Planta Gastechnik para purificación de gas de carbón. Proceso continuo.

Las condiciones de operación incluyen moderadas temperaturas (35°C), y ambiente alcalino. Ambas facilitan el que no se pierda el agua de hidratación del sorbente sólido:  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  ó  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , que son las únicas formas cristalinas del óxido férrico útiles para la absorción regenerativa.

El sólido puede ser puro o soportado sobre sólido inerte poroso y de elevada área superficial (denominados esponjas).

La recuperación del óxido se lleva a cabo pasando una corriente de aire, y posteriormente disolviendo el azufre sólido con disulfuro de carbono, de donde se separa por cristalización o destilación. También puede regenerarse el óxido, quemando directamente el sulfuro de hierro a dióxido de azufre y enviando éste a una planta de ácido sulfúrico.

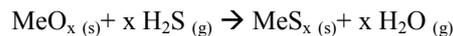
Los compuestos de azufre orgánicos no son bien eliminados por este proceso.

Otros ejemplos son el proceso Appleby-Fronthingham, que emplea óxido de hierro para desulfurizar el gas de los hornos de coque [Bureau, 1967]. La desulfurización de la alimentación de hidrocarburos en la síntesis de  $\text{NH}_3$  empleando  $\text{ZnO}$  [Ruth, 1972]. La purificación de la alimentación para obtener  $\text{H}_2$  por steam reforming (reformado con vapor) a partir de hidrocarburos (desde gas hasta nafta), también con sorbentes basados en  $\text{ZnO}$ , a temperaturas entre  $-5$  y  $200^\circ\text{C}$  [Kwong, 1995].

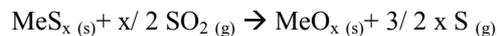
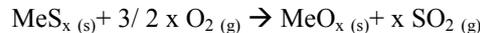
## **2.6. EVALUACIÓN DE SÓLIDOS PARA DESULFURIZACIÓN DE GAS DE SÍNTESIS A ALTA TEMPERATURA.**

En la etapa de purificación del gas deben tenerse en cuenta los siguientes condicionantes:

- La conversión del gas ha de ser prácticamente total. Se debe reducir el  $\text{H}_2\text{S}$  desde una concentración elevada a la entrada (varios miles de ppm<sub>v</sub>) a unos pocos ppm, a la salida. Esto significa que el flujo pistón para el gas es deseable, por lo menos en el proceso de absorción.
- Los dos pasos, absorción del contaminante gaseoso y regeneración del sólido resultante, se llevan a cabo por reacciones gas-sólido no catalíticas con deposición de sólido, lo que cambia las propiedades del sólido.
- Los reactantes sólidos utilizados son óxidos metálicos, ya que el sulfuro de hidrógeno, compuesto más abundante de los que contienen azufre en el gas de gasificación, puede reaccionar fácilmente con los óxidos metálicos de los metales de transición, o alcalinotérreos según esta expresión general:



y se puede regenerar a la forma original por combustión con  $\text{O}_2$  ó con  $\text{SO}_2$ :



El equilibrio termodinámico muestra que se puede reducir el contenido de  $\text{H}_2\text{S}$  de la corriente de entrada a la concentración de salida de unos pocos ppm<sub>v</sub> tal como se requería.

Westmoreland y Harrison [Westmoreland, 1976] en un trabajo pionero realizaron un estudio termodinámico del potencial de reacción de 28 sólidos diferentes, principalmente óxidos metálicos, para su aplicación en la desulfurización de gases de gasificación. Utilizando el método de minimización de las energías libres de formación, se determinaron las concentraciones de equilibrio de azufre, y la estabilidad del compuesto sólido formado frente a la temperatura, cuyos resultados se muestran en la tabla 2.5, y figuras 2.5, 2.6 y 2.7.

Se obtuvo que los óxidos de Fe, Zn, Mo, V, Ca, Sr, Ba, Cu, y W, son termodinámicamente factibles para la desulfuración a alta temperatura.

Tabla 2.5. Elementos estudiados termodinámicamente para desulfuración de gas [Westmoreland, 1976].

1 Litio	2 Sodio	2 Magnesio
4 Aluminio	5 Potasio	6 Calcio
7 Titanio	8 Vanadio	9 Cromo
10 Manganeseo	11 Hierro	12 Cobalto
13 Níquel	14 Cobre	15 Zinc
16 Estroncio	17 Zirconio	18 Molibdeno
19 Plata	20 Cadmio	21 Estaño
22 Antimonio	23 Bario	24 Wolframio
25 Plomo	26 Bismuto	27 Lantano
28 Cerio		

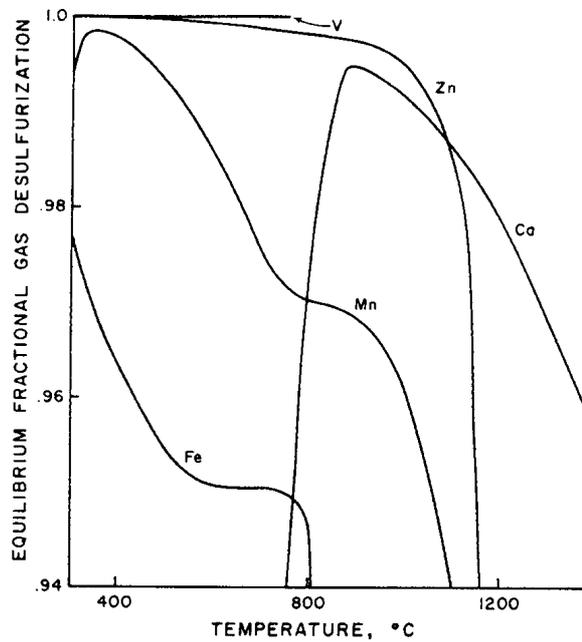


Figura 2.5. Potencial de desulfuración de Fe, Mn, Ca, Zn y V frente a la temperatura.

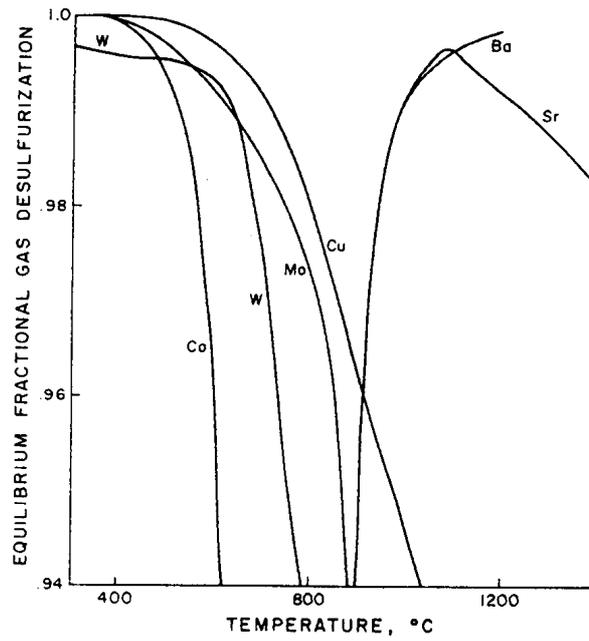


Figura 2.6. Potencial de desulfurización de Co, W, Mo, Cu, Ba y Sr frente a la temperatura.

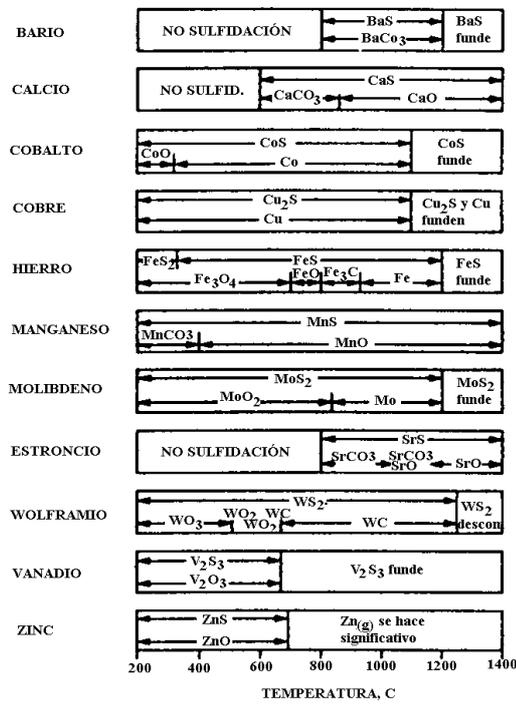


Figura 2.7. Estabilidad de las fases sólidas.

Tabla 2.6. Resultados de la caracterización de óxidos de los diferentes metales para su uso en desulfurización. [Westmoreland, 1976]

Ba	La sulfidación del BaCO <sub>3</sub> se inicia alrededor de los 800°C, y alcanza el 95% de absorción de H <sub>2</sub> S cerca de los 900°C. En el intervalo de 900 a 1200°C (punto de fusión del CaS), se satisfacen todos los criterios termodinámicos. Esta gama de temperaturas es superior a la necesaria con la tecnología de gasificación actual. El comportamiento del Ba y del Ca es similar, pero este último presenta una gama de temperaturas de uso mayor, y es más barato.
Ca	La sulfidación del CaCO <sub>3</sub> se inicia cerca de los 600°C, y alcanza su máxima capacidad de desulfuración cerca de 880°C, temperatura a la cual se descompone a CaO. Quizá el mayor inconveniente de este óxido es que se ha de usar por encima de 800°C.
Co	Se puede usar hasta una temperatura máxima de 600°C, siendo CoS la forma estable del producto sulfidado. En atmósfera reductora, la forma estable del cobalto en exceso es la forma metálica, a temperaturas por encima de 300°C.
Cu	Su comportamiento es similar al del cobalto, aunque el cobre mantiene su capacidad de eliminación del 95% de H <sub>2</sub> S del gas hasta los 900°C. En atmósfera reductora el cobre en exceso estará en forma metálica en todo el rango de temperaturas.
Fe	Es utilizable hasta los 700°C, rango en el que el Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> es la forma estable del hierro en exceso. A partir de ahí se reduce a FeO, y disminuye su capacidad de absorción.
Mn	Podría usarse hasta temperaturas por encima de los 1000°C. Por debajo de 400°C, la forma estable es MnCO <sub>3</sub> , y por encima lo es el MnO. El Mn muestra que funcionaría bien en la gama de temperaturas 600-700°C, donde los óxidos reactivos con el hidruro de azufre no suelen hacerlo.
Mo	Muestra un comportamiento aceptable por encima de los 800°C. La temperatura a la que su capacidad de desulfuración baja del 95% es aquella en la que el MoO <sub>2</sub> se reduce a metal.
Sr	El comportamiento de Sr, Ba y Ca es similar. A bajas temperaturas, el SrCO <sub>3</sub> es estable, y la sulfidación no empieza hasta los 800°C. A 900°C se alcanza el 95% de desulfuración del gas, y a 1100°C, cuando el carbonato se descompone a óxido, se llega a la máxima capacidad. El calcio es preferible al Sr debido a su más amplia gama de temperaturas.
W	Comportamiento similar al Mo. El WO <sub>3</sub> es estable hasta 550°C, pasando a WO <sub>2</sub> , y a WO a 600°C.
V	En atmósfera reductora la forma estable es V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Prácticamente se alcanza una desulfuración del 100%, dando V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , hasta la temperatura de fusión de este producto, que acaece a los 650°C.
Zn	El uso del Zn es aceptable hasta 1150°C, dando ZnS como forma sulfidada, y ZnO como compuesto estable cuando hay exceso de Zn. Pero tiene el inconveniente que por encima de 700°C, se inicia su vaporización.

El resto de metales incluidos en la tabla 2.5 y no contemplados en la gráficas han sido desechados por no ser útiles, por ejemplo el plomo, inviable por su bajo punto de fusión de 327°.

Las concentraciones de equilibrio calculadas termodinámicamente para algunos de los óxidos considerados se exponen en la tabla 2.7.

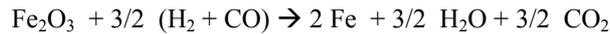
Tabla 2.7. Concentraciones de equilibrio para diferentes óxidos, para unas condiciones de trabajo de 25 Bar y 10 % de contenido en H<sub>2</sub>. [ECSC, 1994].

Sorbente /Producto	Unidades	Niveles de equilibrio de H <sub>2</sub> S			
		400 °C		600°C	
Temperatura					
Conc. De H <sub>2</sub> O <sub>(v)</sub>	% vol	10	20	10	20
ZnO/ZnS	Ppmv	<1	<1	4	8
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /FeS	Ppmv	62	157	184	465
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /FeS	Ppmv	10	27	29	83
FeO/FeS	Ppmv	60	120	343	687
SnO <sub>2</sub> /SnS	Ppmv	310	1234	300	1205
CuO/Cu <sub>2</sub> S	Ppmv	0	0	0	0
CuO/Cu <sub>2</sub> S	Ppmv	0	0	0	0
MoO <sub>3</sub> /MoS <sub>2</sub>	Ppmv	0	0	0	0
MoO <sub>2</sub> /MoS <sub>2</sub>	ppmv	3	6	43	87

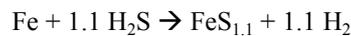
Se han realizado pruebas por otros autores sobre la idoneidad de diferentes óxidos formando mezclas de varios metales, sobre soportes inertes y en diferentes grados de oxidación.

### 2.6.1. ÓXIDOS DE HIERRO.

Dados los antecedentes en el uso de óxidos de hierro, se empezó por estudiar este metal como principal candidato. Tamhankar estudió el trióxido:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  soportado en una base inerte de  $\text{SiO}_2$  [Tamhankar, 1981] y distinguió dos etapas consecutivas, dándose primero una reducción a la forma metálica para posteriormente ocurrir la sulfidación del Fe, más lenta:



La reacción global de sulfidación que presentan es:



Las constantes cinéticas y difusionales obtenidas por estos autores, mediante termogravimetría, con dos tamaños de partículas, 0.064 mm y 0.194 mm y pellets de 1.5x6.0 mm, son las siguientes:

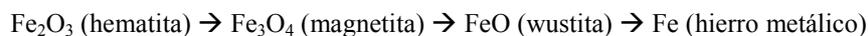
Tabla 2.9. Constantes cinéticas y difusionales para la reacción de sulfidación de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [Tamhankar, 1981].

Reacción global de reducción	Reacción de sulfidación
$k_{0r} = 3.5495 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} *$	$k_{0s} = 158 \text{ s}^{-1} *$
$E_{ar} = 14.8 \text{ kcal/mol}$	$E_{as} = 3.3 \text{ kcal/mol}$
$D_{er} = 6.4618 \cdot 10^{-2} \exp(-5000/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{es} = 0.24 \exp(-4300/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$

\* Se ha de tener en cuenta que el factor preexponencial  $k_{0r}$  parece referido a volumen, tal como indican sus unidades para una reacción de primer orden,  $\text{s}^{-1}$ , pero en realidad es el superficial dividido por el radio del gránulo  $k_s/r_g$ , para incluir en él la indeterminación causada por el desconocimiento de este último valor. La constante cinética referida a superficie sería en realidad:  $k_s/3S(X=0)$ , siendo  $S(X=0)$  el área superficial del sólido a conversión nula. (superficie por unidad de volumen).

La fuerte variación de la difusividad con la temperatura no ha sido explicada por estos autores, ya que un sistema controlado por difusión molecular debiera variar con  $T^{1.75}$ , mientras que la controlada por la difusión de Knudsen debiera hacerlo con  $T^{1/2}$ .

Tsay y colaboradores [Tsay, 1976] ya habían estudiado esta reducción, pero dentro del ámbito metalúrgico de obtención de hierro metal con mezclas de hidrógeno y monóxido de carbono, desarrollando un modelo de reacción para una sola partícula de sólido que posteriormente aplicaron a un reactor de lecho móvil. Presentaban la secuencia siguiente, consecuencia de los diagramas de equilibrio  $\text{Fe-O}_2\text{-H}_2$  y  $\text{Fe-O}_2\text{-C}$ :



Supusieron reacciones de primer orden y obtuvieron las constantes cinéticas recogidas en la tabla 2.10:

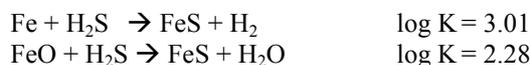
$$k_r^{t-s} = k_{0r}^{t-s} e^{-(\Delta E_{ar}^{t-s} / RT)}$$

Tabla 2.10. Constantes cinéticas obtenidas por Tsay y colaboradores [Tsay, 1976] para la reducción de hematita con  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ .

Reacciones de reducción $\text{CO}$ -hematita	Reacciones de reducción $\text{H}_2$ -hematita
$k_{0r}^{(h-m)} = 2.7 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$	$k_{0r}^{(h-m)} = 1.6 \cdot 10^4 \text{ cm/s}$
$k_{0r}^{(m-w)} = 2.5 \cdot 10^3 \text{ cm/s}$	$k_{0r}^{(m-w)} = 2.3 \cdot 10^3 \text{ cm/s}$
$k_{0r}^{(w-Fe)} = 1.7 \cdot 10^3 \text{ cm/s}$	$k_{0r}^{(w-Fe)} = 3.0 \cdot 10^3 \text{ cm/s}$
$E_{ar}^{(h-m)} = 27.2 \text{ kcal/mol}$	$E_{ar}^{(h-m)} = 22.0 \text{ kcal/mol}$
$E_{ar}^{(m-w)} = 17.6 \text{ kcal/mol}$	$E_{ar}^{(m-w)} = 17.0 \text{ kcal/mol}$
$E_{ar}^{(w-Fe)} = 16.6 \text{ kcal/mol}$	$E_{ar}^{(w-Fe)} = 15.2 \text{ kcal/mol}$

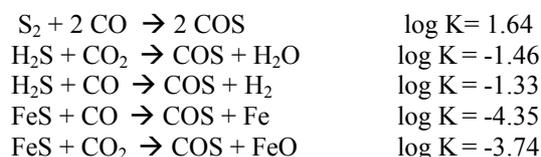
posteriormente utilizadas por otros autores en modelización más avanzada de reactores de lecho móvil [Negri, 1995].

Termodinámicamente, las reacciones de sulfidación del hierro metal y del óxido de hierro se presentan desplazadas hacia la formación del sulfuro, con las siguientes constantes de equilibrio [Fuda, 1991]:



Yumura y colaboradores [Yumura, 1985], en las pruebas de sulfidación de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , detectaron presencia de  $\text{SO}_2$  al inicio de la etapa de absorción, lo que achacan a la reducción de férrico a ferroso. Esto es un inconveniente del que no se hace mención en estos artículos.

Fuda y colaboradores [Fuda, 1991], detectaron la presencia de sulfuro de carbonilo (COS) durante la etapa de sulfidación, y presentan como posibles las siguientes reacciones:



Las tres primeras muestran que existe la posibilidad de formación de COS con cualquier tipo de sorbente que se emplee.

Dados los elevados niveles de concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  en equilibrio para el óxido de hierro, tabla 2.7, se han buscado alternativas, como el ZnO.

## 2.6.2. ÓXIDO DE ZINC.

El óxido de zinc ha sido estudiado entre otros por Gibson y colaboradores [Gibson, 1980]. Empleando termogravimetría a temperaturas entre 375 y 800 °C. En el rango de 300-700 °C se encontró una rápida y completa reacción, con concentraciones de ácido sulfhídrico a la salida prácticamente cero. Ya en los 800 °C, como predijo Westmoreland [Westmoreland, 1976], se produce vaporización de Zn, con deposición de ZnS sobre la superficie del sólido que impide que siga progresando la reacción de sulfidación, y lo inutiliza. A temperaturas inferiores a 600 °C, no es posible obtener una conversión total del sólido, debido a la lenta difusión del gas en el sólido. Su gama de aplicabilidad se encuentra pues entre estas temperaturas de 600-700 °C, para las que se tiene una velocidad de reacción:

Reacción de sulfidación de ZnO
$k_{0s} = 9.46 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^4 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ **
$E_{as} = 7.236 \text{ kcal/mol}$
$D_{es}$ = calculada con la correlación de modelo de poro aleatorio

\*\* la relación de esta constante con las anteriores es a través del valor  $(r/3 C_{s0})$ , siendo  $C_{s0}$  la concentración molar de reactante sólido en la partícula sólida,  $\text{mol/m}^3$ , y  $r$  el radio de la partícula. El valor de  $C_{s0}$  no se da en el artículo citado, por lo que no se puede hacer una comparación directa de los valores de la constante preexponencial  $k_{0s}$  de la ecuación cinética de sulfidación.

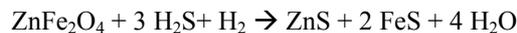
Sasaoka y colaboradores [Sasaoka, 1994] han estudiado el efecto de la composición del gas en el comportamiento de la sulfidación del ZnO, encontrando que las reacciones que tienen lugar son muy dependientes de la misma, no sólo de la concentración del  $\text{H}_2\text{S}$ . Se forma  $\text{S}^0$  cuando el gas está únicamente formado por  $\text{H}_2\text{S}$  diluido en  $\text{N}_2$ . Esta oxidación de  $\text{S}^-$  a  $\text{S}^0$  es inhibida por la presencia de  $\text{H}_2\text{O}$ . El CO da lugar a COS en ausencia de  $\text{H}_2$ . El ZnO se reduce a  $\text{Zn}^0$  por el CO y el  $\text{H}_2$  cuando faltan  $\text{CO}_2$  o  $\text{H}_2\text{O}$ . Es por tanto necesario estudiar el comportamiento del sorbente para cada composición de gas a la que se vaya a aplicar la purificación.

Durante la sinterización para la formulación de un sorbente poroso, el ZnO sufre cambios estructurales, en los que los gránulos de este óxido se reducen de tamaño, disminuyendo su área superficial, y por tanto incrementando la resistencia para la absorción de H<sub>2</sub>S [Ranade, 1981].

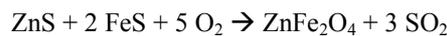
La regenerabilidad de este óxido presenta el problema de pérdida de área superficial por sinterizado a altas temperaturas y formación de sulfato, ZnSO<sub>4</sub>, a bajas, que aparte de inutilizar el sólido para la reacción de sulfidación posterior, lo desmenuza por el incremento de volumen que supone. También durante la sulfidación, la reducción de ZnO seguida de vaporización de Zn metálico puede ocurrir a temperaturas tan bajas como 600°C [Lew, 1992].

### 2.6.3. FERRITA DE CINCO.

La ferrita de cinc, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ha sido estudiada por diferentes grupos [Ayala, 1991] [Grindley 1982, 1984, 1988] [Gangwal, 1989], con la idea de aunar las buenas características de los óxidos que lo componen: ZnO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Posee una estructura cristalina. El ZnO es capaz de reducir la concentración de H<sub>2</sub>S y de COS a menos de 10 ppm<sub>v</sub>, mientras que el óxido de hierro tiene una capacidad molar doble de absorción de azufre. Por lo tanto un mol de ferrita puede retener 3 moles de azufre. La reacción global de sulfidación se ajusta a:



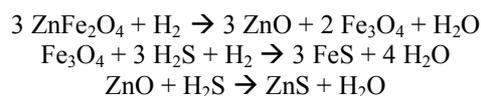
La reacción de regeneración del sólido con O<sub>2</sub> devuelve la ferrita:



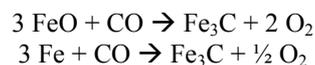
Esta segunda reacción es altamente exotérmica, por lo que se han de tomar precauciones para que el sólido no incremente demasiado su temperatura, descomponiéndose, como por ejemplo emplear una concentración de O<sub>2</sub> diluida (unas pocas unidades por ciento) en N<sub>2</sub>.

A temperaturas superiores a 450 °C, las velocidades de absorción y regeneración se muestran limitadas por el coeficiente de transferencia de masa del gas a la superficie de la partícula, y por la difusión del reactante gas en el seno de la misma.

Los estudios termodinámicos han mostrado que el mecanismo de absorción sigue la siguiente pauta:



En presencia de gases altamente reductores, tales como los gases de gasificación de carbón con altas relaciones de H<sub>2</sub>, CO/CO<sub>2</sub>, el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se reduce a FeO o Fe, lo que conduce a la formación de carburo de hierro, Fe<sub>3</sub>C:



La formación de este carburo es muy dañina primero porque reduce la capacidad de absorción, y segundo porque dada la diferencia de densidad, crea tensiones mecánicas en el sólido y lo rompe. En la siguiente figura se tiene el diagrama de equilibrio de fases para el sistema Fe-C-O.

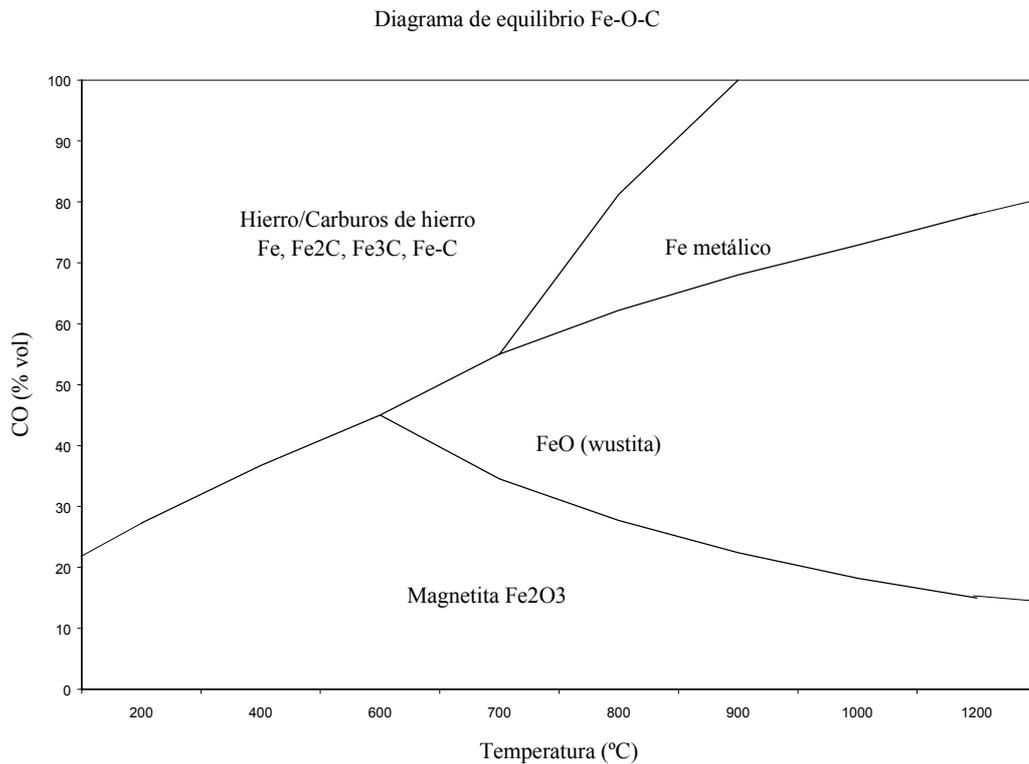
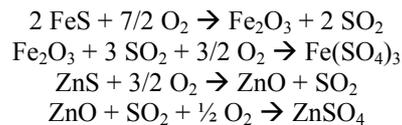


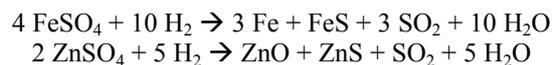
Figura 2.8. Diagrama de equilibrio de fases Fe-C-O [Tsay, 1976] [Ayala, 1991].

Los gasificadores que emplean  $O_2 + H_2O_{(v)}$  como agente gasificante dan un gas cuya composición cae dentro de la zona del hierro-carburo de hierro, mientras que los que emplean aire +  $H_2O_{(v)}$  están en la zona del trióxido de hierro. Por tanto sólo en estos últimos podría, en principio, emplearse la ferrita de cinc para desulfuración.

La regeneración de la ferrita de cinc, depende de la temperatura y la composición del gas. A baja temperatura y altas presiones parciales de  $SO_2$  y  $O_2$ , se dan las reacciones de formación de sulfatos:



La formación de sulfato férrico es importante para temperaturas inferiores a 480 °C, y la del sulfato de zinc, para menores de 600 °C, con los inconvenientes que ya se han mencionado. Además liberan  $SO_2$  en la siguiente etapa de absorción a la que se somete el sólido, impurificando con este compuesto el gas de síntesis que se pretenda purificar:



Focht y colaboradores [Focht, 1989] han obtenido la cinética de reducción y absorción de la ferrita de cinc, por termogravimetría, utilizando pellets extrusionados, relativamente grandes, de 3/16" (unos 5 mm de diámetro). Fueron obtenidos con un método estándar, mezclando polvo de los óxidos con un ligante, bentonita, extruyendo la mezcla, eliminando aristas y calcinando a 843 °C. Este método transforma los dos óxidos metálicos en una única estructura cristalina.

Las etapas controlantes, dado el tamaño, son las de transferencia de masa a la superficie del pellet, y la difusión del gas en el interior del mismo, no disponiendo por tanto de los coeficientes cinéticos. Han empleado el modelo de reacción gas-sólido de núcleo sin reaccionar:

$$t = \alpha f(X) + \beta X$$

$$f(X) = X + (1 - X) \ln(1 - X)$$

$$\alpha = C_{s0} R^2 / 4bC_{A0} D_e$$

$$\beta = C_{s0} R / 2bC_{A0} k_{mA}$$

Los valores de los parámetros obtenidos son:

$\alpha$ (min)	$D_e$ (cm <sup>2</sup> /min)	$\beta$ (min)	$k_{mA}$ (cm/min)
105	22.2	27.9	683

Tal como indican Focht y colaboradores [Focht, 1989], la ferrita de cinc presenta el problema en el uso industrial para purificación de que la formación de sulfatos en el regenerador a alta presión, donde la concentración de SO<sub>2</sub> es alta, es bastante elevado. Por otro lado se habría de tener un control muy cuidadoso de la temperatura durante esta etapa de regeneración, ya que por encima de 750 °C se producen cambios estructurales irreversibles en el sólido, que afectan a las etapas posteriores de sulfidación, ya que se pierde volumen de poro. Por encima de 850 °C, el sólido queda inservible. También ocurre que en la etapa de sulfidación, variaciones de sólo 50 °C pueden acarrear reducciones del óxido férrico al ferroso que destruyen la reactividad del absorbente, y pueden dar lugar a SO<sub>2</sub> [Yumura, 1985]. Este tipo de sorbente, no puede emplearse para gasificadores que empleen como agente gasificante O<sub>2</sub>, como ya se ha comentado. En cualquier caso, las pruebas realizadas muestran que la capacidad sorbente se va perdiendo con un número de ciclos relativamente bajo, ya que en 8 ciclos ha bajado hasta los 2/3 de la inicial.

La temperatura máxima de utilización de la ferrita de cinc está en unos 650 °C [Atimtay, 1993], en la que el sólido empieza a sinterizarse, aunque esto depende de la forma cómo se prepare, en especial del tipo de ligante que se utilice en su formulación. Se considera que un sorbente adecuado ha de poder usarse a mayor temperatura y tener mejor durabilidad.

#### 2.6.4. ÓXIDOS DE CALCIO Y MAGNESIO.

Otros óxidos más comunes inicialmente estudiados son las mezclas de calcio y de magnesio [Fenuil, 1995] [Yrjas, 1996]. Se postula su uso para la eliminación de S in-situ, añadiéndolos en forma de carbonatos (calcita y dolomita) al interior del reactor de gasificación, tal como se hace en los combustores de carbón de las plantas de energía, donde se llevarían a cabo las reacciones de calcinación y sulfidación conjuntamente:



Estas reacciones están limitadas por el equilibrio termodinámico. Dependiendo de las condiciones de gasificación, puede quedar una concentración de salida de 100-500 ppm<sub>v</sub> de H<sub>2</sub>S, y por tanto sería necesario una segunda etapa de desulfuración del gas. Por otro lado la dolomita no es apropiada para la desulfuración en los gasificadores por cuanto el MgS es inestable en esas condiciones.

La calcinación, para las condiciones de temperatura y presión de los gasificadores [Yrjas, 1996], está también limitada por el equilibrio entre los carbonatos y los óxidos, como se observa para la mezcla CaCO<sub>3</sub>-CaO en la siguiente figura.

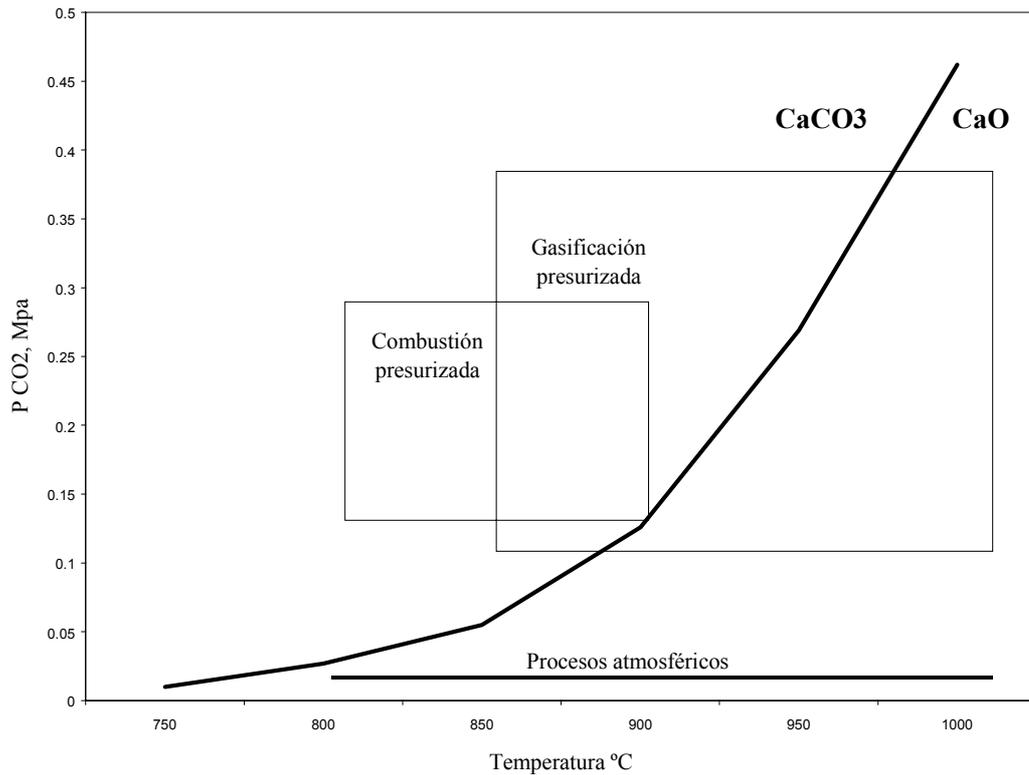


Figura 2.9. Equilibrio CaCO<sub>3</sub>-CaO en función de la temperatura y la presión parcial de CO<sub>2</sub> [Yrjas, 1996].

La concentración de equilibrio encontrada por Fenouil y colaboradores [Fenouil, 1995] se ajusta a la expresión:

$$y_{H_2S} = 1.75 \cdot 10^{-3} y_{H_2O} y_{CO_2} P^{0.364}$$

con P, presión, expresada en Bar.

Con ella obtienen, en las condiciones normales de salida unos 180 ppm<sub>v</sub> de H<sub>2</sub>S, claramente mayores a la que pueden conseguirse con los óxidos metálicos ya vistos.

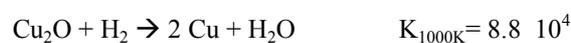
La regeneración de los sulfuros de Ca y Mg exige muy altas temperaturas. En general estos óxidos no se regeneran bien, por lo que darían lugar a un subproducto, CaS, en grandes cantidades, lo que resulta un grave inconveniente.

Los poros del material, dependiendo de su distribución de tamaños, pueden ocluirse e impedir la total conversión del sólido. También impide esta conversión el que el CaS forme una capa fina pero densa en la superficie de las partículas que impide la difusión del H<sub>2</sub>S hacia el interior, y por tanto la conversión total.

### 2.6.5. ÓXIDOS DE COBRE Y MANGANESO.

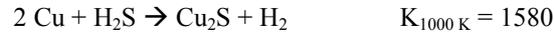
En la tabla 2.6 y en la figura 2.10 queda manifiesta la baja concentración de equilibrio del ácido sulfhídrico con los óxidos de cobre CuO y Cu<sub>2</sub>O, entre 1 y 5 ppm<sub>v</sub> a 1000 K.

En ambiente reductor el CuO se reduce a cobre metal a temperaturas superiores a 200°C:





La sulfidación se lleva a cabo según la reacción:



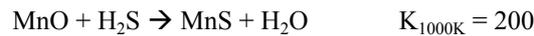
Los óxidos de cobre presentan la ventaja de que no se volatilizan hasta los 1083 °C, frente a los 700°C del Zn, por lo que en principio pueden ser utilizados a temperaturas superiores a éste [Atimtay, 1993] [ECSC, 1994]. Se han estudiado en mezclas con óxido de aluminio (aluminato de cobre) y con óxido de hierro y aluminio (aluminatos de hierro y cobre). Ambos se consideran superados en sus características por los compuestos de titanato de zinc.

Las mezclas de cobre con manganeso, que según Westmoreland [Westmoreland, 1976] posee una potencial de desulfurización superior al del hierro aunque menor que el del zinc, fig. 2.5, se han investigado porque ambos óxidos tienen temperaturas de fusión superiores a los 1100 K, por lo que su uso para altas temperaturas de absorción sería apropiado.

En ambiente reductor el MnO no se reduciría a metal, de acuerdo a la constante de equilibrio siguiente:



Por lo que la reacción de sulfidación se llevaría a cabo principalmente por el óxido:



La mezcla de ambas especies se combina en una estructura cristalina, por lo que son un buen candidato a sorbente.

Las pruebas realizadas con este sólido soportado en zeolita [Atimtay, 1993] demostraron su posibilidad de uso hasta temperaturas de 871 °C, pero la capacidad absorbente disminuye bastante al cabo de unos pocos ciclos (hasta el 66 % como poco). Como para la ferrita de cinc y otros sorbentes, quizá se encuentre una formulación más apropiada.

## 2.6.6. TITANATO DE ZINC.

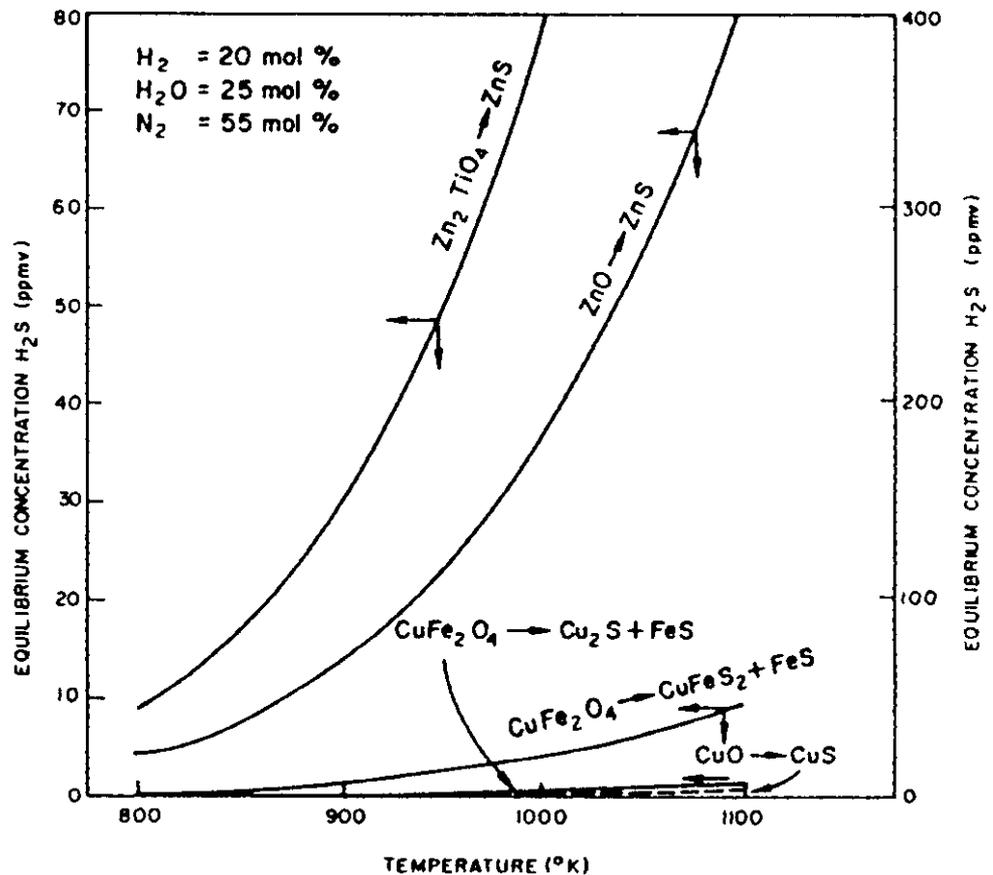


Figura 2.10. Concentraciones de equilibrio en la reacción de sulfidación de diferentes óxidos. [Atimtay, 1973].

Finalmente parece que el sorbente que posee mejores características es el formado por la mezcla de ZnO y TiO<sub>2</sub> [Lew, 1989] [Gupta, 2000] [Sasaoka, 1994] [Mojtahedi, 1994] [Atimtay, 1993] [Kwong, 1995], por cuanto se estabiliza el óxido de zinc en la matriz soporte de TiO<sub>2</sub>, aumentando su temperatura de uso hasta 732 °C y evitando su volatilización, pero manteniendo la baja concentración de equilibrio de H<sub>2</sub>S. La resistencia mecánica de este sólido es la mejor que se ha encontrado hasta el momento.

Sin embargo el TiO<sub>2</sub> no reacciona con el ácido sulfhídrico, por lo que capacidad absorbente del titanato de zinc es inferior a la del óxido de zinc solo o al de la ferrita de zinc.

La morfología del sólido conseguido permite la fácil difusión de los gases reactantes y productos a su través, por lo que la conversión se acerca a la teórica. Además son tolerantes a la presencia de HCl que puede acompañar el gas de síntesis [Gupta, 2000]. Tienen mejor resistencia mecánica que la ferrita de zinc en ambientes reductores [Kwong, 1995].

La resistencia mecánica de este sorbente es buena cuando se pelletiza, pero no tanto cuando se emplea en forma adecuada para lecho fluidizado, en partículas de tamaño inferior a 1 mm de diámetro.

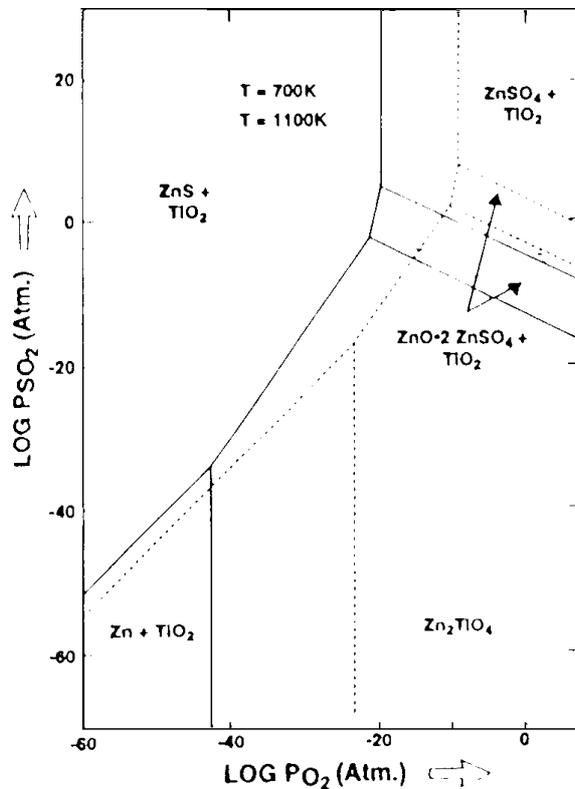


Figura 2.11. Diagrama de fases que muestra las condiciones en las que se forma sulfato de zinc en la regeneración del sorbente. [Swisher, 1995].

Este sorbente, todavía en desarrollo por lo que tanto sus características químicas como mecánicas (figura 2.12) no están garantizadas, ha sido estudiado y desarrollado por varios centros de investigación en Estados Unidos: el de Morgantown (West Virginia University, Morgantown, WV 26506, USA), Morgantown Energy Technology Center, U.S. Department of Energy, Research Triangle Institute (Research Triangle Park, North Carolina) . [Swisher, 1995] [Gupta, 2000] [Woods, 1991], y el departamento de Ingeniería Química del Massachusetts Institute of Technology (Cambridge, Massachusetts) [Lew, 1992].

En virtud de un proyecto europeo en el que colaboraba la Universidad Politécnica de Cataluña, citado en el capítulo 1, Research Triangle Institute cedió temporalmente una muestra de unos 5 Kg, con la que se ha podido llevar a término la investigación experimental que se refleja en este documento, que abarca su caracterización y obtención de datos cinéticos mediante termogravimetría a presión, descritos en el capítulo 4, y la realización de pruebas en un reactor de lecho fluidizado a escala, capítulo 5.

Esto ha permitido validar los modelos matemáticos del proceso descritos en el capítulo 3, y con ello cumplir con el cometido de la tesis, de estudio de un método más eficiente de purificación del gas de síntesis que permita disminuir la emisión de contaminantes a la atmósfera.

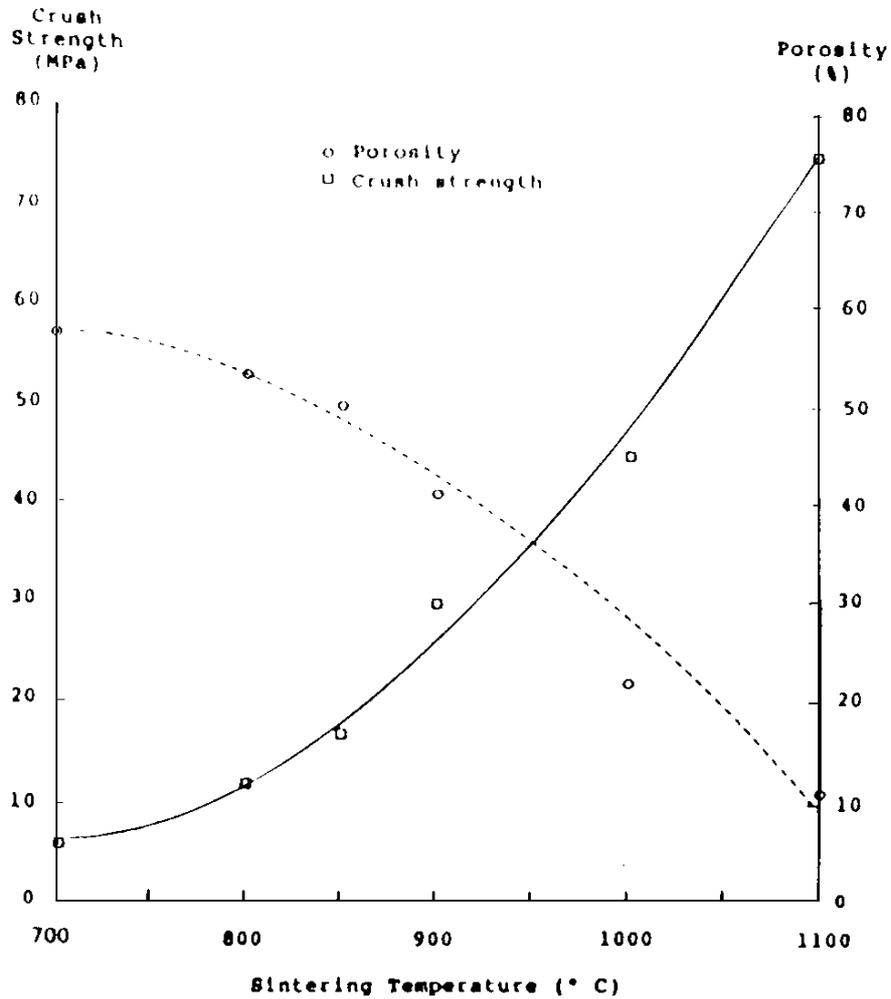


Figura 2.12. Evolución de la resistencia a la rotura y de la porosidad con la temperatura de sinterización del titanato de cinc. [Swisher, 1995].

### 2.6.7. OTROS ÓXIDOS.

Otros autores han probado mezclas de óxidos que pueden conseguirse en la industria del acero [Fuda, 1991]. Incluyen:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  en diferentes proporciones. Aunque los resultados son interesantes, no se garantiza la homogeneidad en su composición a lo largo del tiempo, y con ella de su eficacia desulfurizadora. La regeneración de estas mezclas no ha sido estudiada.