



## Trabajo Fin de Grado

**Título del trabajo: Sistemas de limpieza de gases de alto horno. Revisión del estado del arte y desarrollo de un modelo en Aspen Plus**

**English tittle: Cleaning system for the blast furnace gas: review of the state of the art and development of an Aspen Plus model.**

Autor/es

**Paula Martínez Yus**

Director/es

**Begoña Peña Pellicer**

**Manuel Bailera Martin**

Titulación del autor

**Grado de Ingeniería Mecánica**

**Escuela de Ingeniería y Arquitectura**

**2024**

## Resumen

El presente trabajo se centra en el estudio de distintos procesos y tecnologías enfocadas a la limpieza de compuestos de azufre, COS y H<sub>2</sub>S, y de CHN que están presentes en los gases de alto horno. Estos contaminantes pueden tener gran impacto tanto en la salud humana, como en el medio ambiente, por lo que es fundamental que se planteen soluciones efectivas.

El objetivo principal del trabajo es desarrollar un modelo de limpieza de gases eficiente y viable, para que los gases de alto horno puedan utilizarse en procesos posteriores o almacenarse, permitiendo reducir las emisiones globales de la industria siderúrgica. Este modelo se ha creado con el programa Aspen Plus.

Para el desarrollo del modelo se han considerado distintos métodos de limpieza. Por las características del gas que se quiere limpiar y, buscando la mayor eficiencia, se decide hacer un modelo de dos fases. En la primera fase, el gas pasa por un catalizador de hidrólisis con Titania y, en la segunda fase, se emplea un modelo de absorción física comercial llamado Rectisol.

Una vez encontrada evidencia al respecto en artículos científicos y decidido el esquema del modelo, se procede a la creación del mismo en el programa de Aspen Plus. El sistema se ha dividido en dos partes, una para el catalizador y otro para el Rectisol. A continuación, se valida el modelo comparando los resultados con datos de bibliografía.

Cuando se tuvieron validados los modelos, se aplicó el BFG (Blast Furnace Gas), para comprobar la eficiencia de los mismos. El programa generó muy buenos resultados, con una limpieza total de todos los contaminantes estudiados en el trabajo, validando el modelo general como un posible método potencial de limpieza.

Sin embargo, estos resultados se obtuvieron bajo parámetros muy específicos, por lo que futuras investigaciones podrían explorar diferentes variantes del sistema y formas de aumentar su eficiencia. Además, se sugiere un estudio adicional sobre el tratamiento más eficaz de los residuos generados por estas tecnologías.

# Índice

<b>Resumen .....</b>	<b>2</b>
<b>1. Introducción.....</b>	<b>4</b>
1.1. Motivación .....	4
1.2. Objetivos .....	5
1.3. Estructura del trabajo.....	5
<b>2. Estado del arte.....</b>	<b>6</b>
2.1. Métodos secos de hidrólisis catalítica.....	7
2.2. Métodos húmedos de absorción .....	8
2.3. Métodos secos de adsorción.....	8
<b>3. Planteamiento del caso de estudio.....</b>	<b>9</b>
<b>4. Metodología .....</b>	<b>10</b>
4.1. Modelado del catalizador de Titania.....	10
4.2. Modelado del Proceso de Rectisol .....	13
<b>5. Resultados y Validación.....</b>	<b>16</b>
5.1. Resultados del catalizador de hidrólisis con Titania .....	16
5.2. Resultados del modelo de Rectisol .....	27
5.3. Resultados globales.....	29
<b>6. Conclusiones .....</b>	<b>30</b>
<b>7. Bibliografía .....</b>	<b>31</b>

# 1. Introducción

## 1.1. Motivación

Los altos hornos en su funcionamiento generan distintos residuos, entre ellos COS y H<sub>2</sub>S, dos de los principales contaminantes con azufre en la atmósfera. Este trabajo consiste en investigar los distintos tipos de limpieza que se podrían aplicar a este caso y crear un modelo en el programa Aspen Plus de un sistema de limpieza de azufre.

El azufre en la atmósfera, aún en pequeñas cantidades, tiene grandes consecuencias tanto medioambientales, como en la salud humana. Por ello, se está investigando con detalle cuáles son sus efectos. Por ahora se ha podido vincular principalmente a problemas respiratorios y oculares. Actualmente también se está estudiando ([1] y [2]) el efecto que tiene en el sistema nervioso.

La contaminación de la atmósfera con COS y H<sub>2</sub>S también tiene impactos significativos. Principalmente, el H<sub>2</sub>S contribuye a la lluvia ácida al oxidarse, lo que puede dañar todo tipo de ecosistemas, tanto terrestres como acuáticos. Ambos componentes también afectan a la vegetación, debido a que, aunque bajas concentraciones de azufres pueden ser absorbidas por las plantas, a concentraciones altas pueden ser perjudiciales para la vegetación. Se puede leer más investigación al respecto en los artículos [3] y [4].

A pesar de la creciente evidencia científica sobre los impactos de estos compuestos, la legislación ambiental en España y Europa aún no ha establecido límites máximos de concentración específicos para el sulfuro de carbonilo (COS) y el ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S). Y aunque las empresas cumplen las normativas generales, la preocupación por la calidad del aire y la protección del medio ambiente ha impulsado la implementación de medidas orientadas a reducir las emisiones de compuestos de azufre provenientes de fuentes industriales y de transporte.

Por otro lado, se ha encontrado otros sistemas que, a la vez de limpiar el azufre del gas de salida, también limpian el HCN y NH<sub>3</sub>. Como en muchos gases se encuentran tanto estos contaminantes como los de azufre, es muy importante que el modelo de limpieza no pierda eficacia por la presencia de ambos. Al igual que con la contaminación de azufre, la presencia de estos compuestos en la atmósfera puede tener grandes impactos tanto para la salud humana, como para el medio ambiente. La inhalación de HCN y NH<sub>3</sub> puede causar efectos tanto agudos como crónicos, desde mareos, náuseas y dificultad de respirar, a problemas neurológicos, respiratorios o cardiopulmonares de larga duración ([3] y [5]). El exceso de cianuro de hidrógeno y de amoniaco en la atmósfera se ha demostrado que también está ligado al agravamiento de la lluvia ácida, a la acidificación del suelo y la eutrofización de los cuerpos de agua y, en general, al ciclo global del nitrógeno [6].

## 1.2. Objetivos

Los principales objetivos de este trabajo son:

- Revisar el estado del arte de los sistemas de limpieza de azufre en gases.
- Seleccionar de los procesos y/o tecnologías que se implementarán en el modelo.
- Desarrollar de un modelo en Aspen Plus para la limpieza de gases de alto horno.
- Validar, si es posible, con datos bibliográficos y obtención de resultados.
- Observar si la corriente limpia tiene las características que deseábamos y se puede utilizar para otros procesos posteriores.

Además, este estudio contribuye significativamente a varios Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de la ONU. Principalmente, se alinea con el ODS 7.3 y 9.4 al desarrollar un modelo eficiente de limpieza de gases, reduciendo las emisiones y modernizando la industria siderúrgica. Además, al emplear un solvente regenerable, e intentar disminuir los contaminantes atmosféricos, promueve el ODS 12 (Producción y Consumo Responsables), impulsando prácticas industriales sostenibles. En concreto, el manejo adecuado de residuos de  $H_2S$  y  $CO_2$  contribuye a los objetivos de gestión sostenible de recursos y combate al cambio climático, del ODS 12.4. También se puede conectar con el ODS 14.3 y 15.1, ya que este modelo plantea un modelo que evitaría la contaminación de distintos ecosistemas tanto terrestres, como acuáticos.[7]

## 1.3. Estructura del trabajo

El trabajo esta estructurado en 7 capítulos. Siendo el capítulo 1 y el 7, la introducción y la bibliografía.

En el Capítulo 2 se presenta la revisión de distintos sistemas de limpieza de gases, buscando una eliminación del azufre casi total para el gas del que partimos, intentando que el modelo sea viable tanto económicamente, como tecnológicamente. Tras esta revisión del estado del arte, se plantea el caso de estudio en el Capítulo 3, consistente en un modelo formado por dos fases, primero un catalizador de hidrolisis de Titania y a continuación un lavador de Rectisol. Los modelos de los procesos de limpieza propuestos que se han desarrollado en Aspen Plus se describen en el Capítulo 4 considerando los datos de bibliografía. Su validación y los resultados de las simulaciones se recogen en el capítulo 5. Finalmente, las conclusiones se desarrollan en el capítulo 6.

## 2. Estado del arte

Para plantear el modelo, primero es necesario ver qué métodos hay actualmente que eliminan tanto COS como H<sub>2</sub>S de gases. Los distintos métodos de captura para COS y H<sub>2</sub>S, se clasifican en métodos húmedos y secos [9], [10], [11], [12]. Los métodos semi-secos, aunque también se usan para la limpieza de azufre en gases, se enfocan a la limpieza de SO<sub>2</sub>. Dentro de los métodos húmedos, existen procesos basados en oxidación o en absorción. Por su parte, los métodos secos toman la ruta de adsorción, hidrólisis catalítica o hidrogenación catalítica (Ilustración 2). Los métodos secos tienen en general una mayor eficiencia y mayor facilidad de manejar los subproductos.

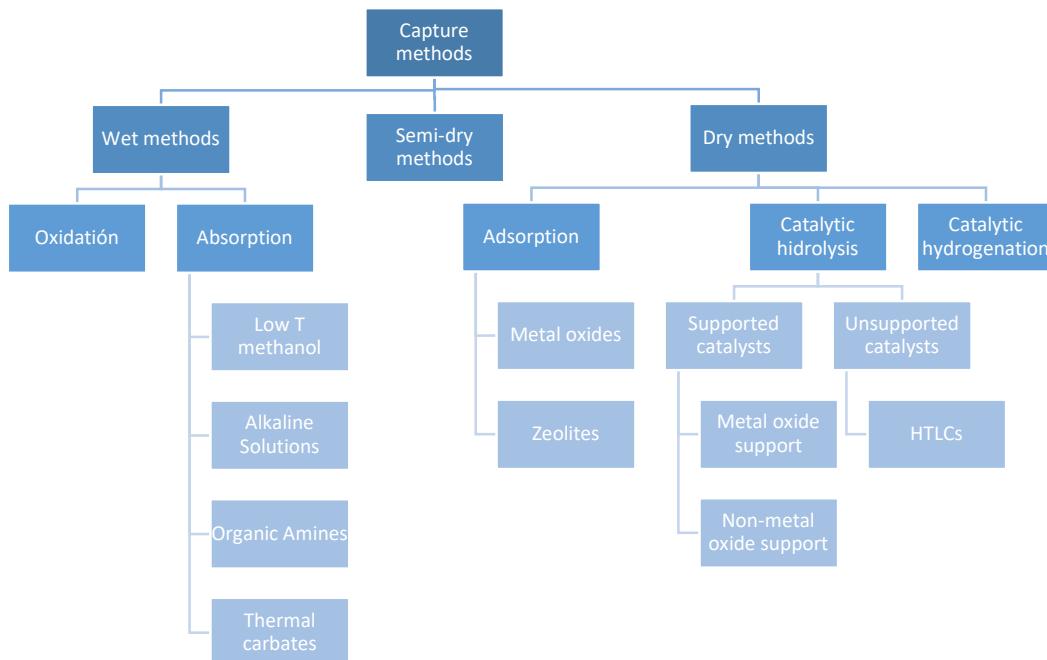


Ilustración 1 – Gráfico de clasificación principal de los métodos de captura de COS y H<sub>2</sub>S. [10]

A la hora de elegir un método de captura para compuestos de azufre como COS y H<sub>2</sub>S, es necesario considerar diversos factores para garantizar la eficacia y rentabilidad del sistema. Las claves que pueden seguirse para la elección del modelo son:

- Eficiencia de eliminación: En la mayoría de los casos, el nivel de concentración de los compuestos que se quieran limpiar en el gas, al inicio y a la salida del modelo, determinará qué tecnología es la más adecuada. Para concentraciones altas, los métodos húmedos pueden ser adecuados, mientras que, para la limpieza profunda a niveles muy bajos, los métodos secos como la absorción pueden ser más efectivos. Si se necesita una eliminación casi total, una combinación de métodos húmedos y secos puede ser necesaria.
- Condiciones de trabajo: Dependiendo de qué componentes queremos limpiar y cuál sea el gas del que partamos, habrá métodos que, por la temperatura y la presión a la que trabajan, no sean viables.

También hay que tener en cuenta el caudal de gas que se quiere limpiar, ya que algunos modelos funcionan mejor en caudales grandes o pequeños. Los modelos húmedos normalmente trabajan mejor en caudales grandes.

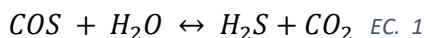
Estas condiciones afectan también al coste del modelo total, ya que algunos modelos necesitan unas condiciones concretas del gas y hay que incorporar sistemas auxiliares como calentadores, aumentando así, el precio final del sistema.

- Coste catalizador: También ha de tenerse en cuenta el coste, tanto del sistema que se quiere implementar, como del catalizador o absorbente que se van a usar. Algunos materiales, pueden ser costosos, mientras que otros, como los basados en alúmina, pueden ser más económicos. Otro factor a considerar, a la hora de elegir qué modelo utilizar, es la capacidad de regeneración y la estabilidad de este. Los catalizadores con capacidad de regeneración tienen una mayor rentabilidad. Sin embargo, para que el catalizador se pueda regenerar normalmente son necesarias unas condiciones precisas, tanto en la composición del material, como en la temperatura que se trabaja, ya que pequeños cambios pueden hacer que el reactor deje de poder regenerarse.
- La estabilidad del material y manejo de los subproductos: La estabilidad del material frente al envenenamiento por componentes del gas también es importante para garantizar una larga vida útil. La facilidad de manejo de los subproductos generados durante el proceso de captura es un factor importante a considerar. Los métodos secos suelen ofrecer una mayor facilidad de manejo de subproductos.
- Impacto ambiental: Es importante a la hora considerar las emisiones secundarias, y tener en cuenta que algunos métodos requieren de tratamientos adicionales.

En base a estos criterios, se describen a continuación algunos de los sistemas más interesantes para nuestro estudio. Normalmente, la forma de eliminar el COS y el H<sub>2</sub>S es, primero, hidrolizar el COS a H<sub>2</sub>S para, posteriormente, capturar el H<sub>2</sub>S.

## 2.1. Métodos secos de hidrólisis catalítica

En la hidrólisis catalítica, una molécula de agua rompe un enlace químico en otra sustancia, gracias a un catalizador que acelera el proceso. En el caso que nos ocupa, la hidrólisis permite transformar el COS en H<sub>2</sub>S, siguiendo la EC.1 :



En general, este proceso se ha estudiado para trabajar tanto a bajas temperaturas como a altas, pero se obtiene mayor eficiencia a alta temperatura. El gas, al inicio de esta etapa, deberá estar a presión atmosférica o un poco superior.

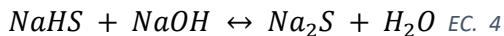
Algunos de los catalizadores comunes para este proceso son los óxidos metálicos como la Alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) o la Titania (TiO<sub>2</sub>), aunque también se pueden usar otros como el carbón activo [9]. Entre ellos, destaca el catalizador de Titania, ya que estos sufren menos el efecto del agua que los de Alúmina ([14] y [15]). Por ello los catalizadores de Titania se mantienen activos más tiempo. Además, los catalizadores de Alúmina tienen una mayor energía de activación, por lo que el gas de entrada, si se trabaja con Titania, debería estar a una mayor temperatura (>220 °C). Otra ventaja de los catalizadores de Titania es que también lleva a cabo la hidrólisis del HCN (EC 7) [14], un componente que también está presente en el gas que se quiere limpiar y que otros catalizadores no pueden hidrolizar.



## 2.2. Métodos húmedos de absorción

Los métodos húmedos de absorción se basan en el lavado del gas en torres de absorción. Estos permiten eliminar principalmente el H<sub>2</sub>S presente en los gases, aunque, dependiendo del tipo de sorbente utilizado, puede limpiarse también el NH<sub>3</sub> e incluso el CO<sub>2</sub>.

Un sorbente típico es la solución alcalina de NaOH, cuya absorción es química (más eficiente que la absorción física) [8]. Las reacciones más importantes son las correspondientes a las EC. 3 a 5.

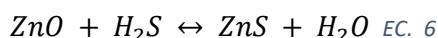


Como podemos ver en la EC. 5, el CO<sub>2</sub> también reacciona con el NaOH, por lo que también será capturado por el sistema. Sin embargo, esto hará que disminuya la eficiencia del modelo. Además, esto haría que no sea regenerable [8], [16].

Otros sorbentes más apropiados pueden ser el Rectisol y el Solexol, cuya absorción es física (es decir, el H<sub>2</sub>S se disuelve en el absorbente sin reaccionar químicamente). El Rectisol usa metanol, mientras que el Solexol es un sorbente orgánico basado en glicoles dimetílicos. Se ha demostrado que el Rectisol, aunque es un modelo absorción física, puede obtener buenos resultados tanto en el lavado de H<sub>2</sub>S, como de NH<sub>3</sub> [17], llegando a eliminar por completo el contaminante.

## 2.3. Métodos secos de adsorción

Los métodos secos de adsorción por óxidos metálicos suelen ser una última etapa adicional para terminar de quitar el azufre (H<sub>2</sub>S) restante del gas, debido a su gran eficacia. El ZnO es un óxido metálico muy usado debido a su estabilidad térmica y alto rendimiento en la desulfuración, sin ser especialmente caro. La principal reacción de esta fase viene dada por EC. 6:



Los lechos trabajan mejor con una temperatura de entrada del gas alta. Normalmente se trabaja en torno a los 200 °C, aunque la temperatura óptima es de 500 °C.

También existe la posibilidad de trabajar con mezclas de óxidos metálicos (e.g., mezcla de Zn y Fe) [12]. En este caso se puede trabajar a temperaturas intermedias. Además, hace posible que el sistema sea regenerable, ya que previene la degradación del ZnO.

### 3. Planteamiento del caso de estudio

En este estudio se quiere limpiar gas de alto horno (BFG). Las propiedades del gas se sacaron del artículo [13], donde operan con una planta piloto. Los principales componentes de los gases de altos hornos son: CO (28%-33%), CO<sub>2</sub> (10%-18%), H<sub>2</sub>O (2%-7%), H<sub>2</sub> (1%-4%) y O<sub>2</sub> (aproximadamente 0.3%). En pequeñas cantidades también se pueden encontrar hidrocarburos, componentes con azufre (como el COS y el H<sub>2</sub>S) y cianuro (HCN). Se pueden encontrar desde 150 a 250 mg/m<sup>3</sup> de COS, 50 a 100 mg/m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>S, y alrededor de 120 mg/m<sup>3</sup> de HCN. Las propiedades físicas que el BFG suele tener al inicio del sistema de limpieza son: 100-110 °C, 2,5 bar y 2000-2200 Nm<sup>3</sup>/h.

Para llevar a cabo la limpieza de este tipo de gases, Argonul et al. [8] proponen seguir una ruta seca-húmeda-seca de alto rendimiento, basada en la hidrólisis catalítica con alúmina para la conversión de COS a H<sub>2</sub>S, la posterior absorción de H<sub>2</sub>S mediante NaOH, y por última la adsorción del H<sub>2</sub>S residual por óxido metálico ZnO. Con este sistema consiguen pasar de 550 ppm de COS y 3300 ppm de H<sub>2</sub>S a 0,72 ppm de COS y 0,12 ppm de H<sub>2</sub>S.

Sin embargo, el presente TFG propone seguir una ruta seca-húmeda basada en la hidrólisis catalítica con Titania y la absorción física mediante Rectisol (Ilustración 2). El catalizador de Titania permite hidrolizar el COS y otros compuestos secundarios como el HCN, para generar H<sub>2</sub>S. La vida de este tipo de catalizadores (TiO<sub>2</sub>), si se usan a las temperaturas convencionales de operación, es de 2 años, haciéndolo económica y tecnológicamente rentable.

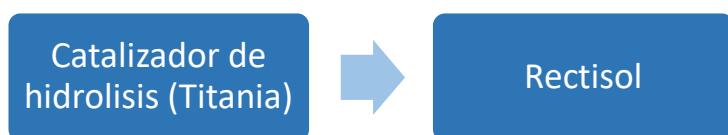


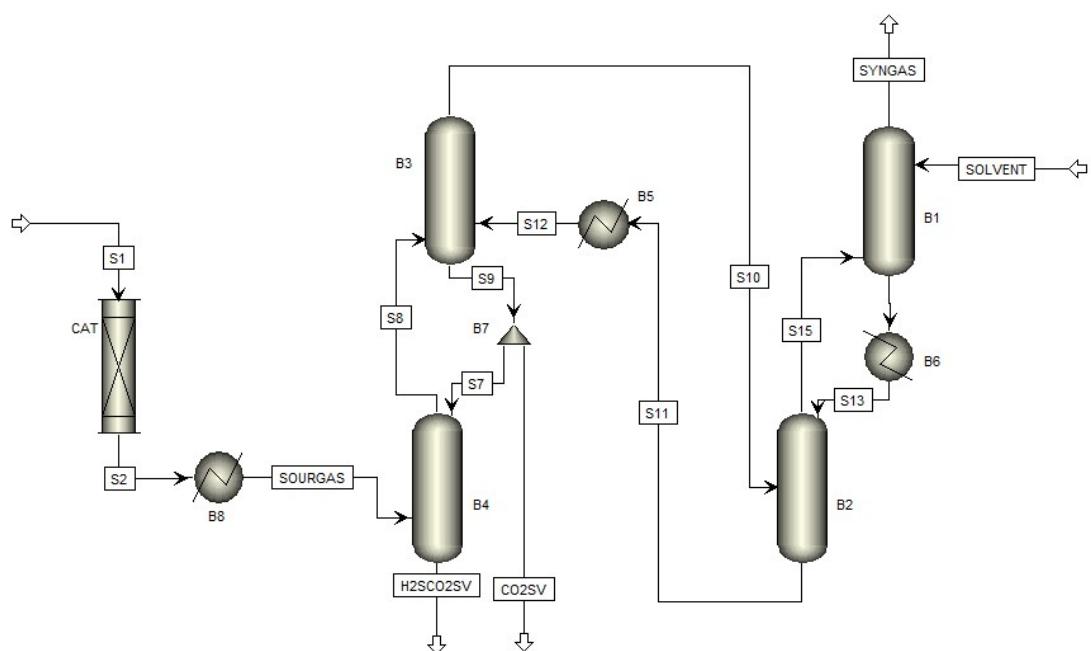
Ilustración 2 – Esquema general del proceso de limpieza

Después, el Rectisol (solvente de metanol, CH<sub>4</sub>O) absorbe el H<sub>2</sub>S y otros componentes, como el CO<sub>2</sub>, el NH<sub>3</sub> y el HCN [17]. Además, la buena eficiencia de captura que otorga el Rectisol hace innecesaria una tercera etapa de adsorción física por óxidos metálicos. En este caso, para obtener buenos resultados, se ha de trabajar a temperaturas bajas y altas presiones. Esto se debe a que, para que el proceso funcione, el metanol se tiene que refrigerar, para así tener una alta solubilidad y con ello la capacidad de absorber los contaminantes. El sistema consta de cuatro columnas de absorción, con enfriadores para el gas entre cada etapa, ya que el proceso de absorción es exotérmico. Esto, aunque puede encarecer el proceso, lo hace más eficiente.

## 4. Metodología

Una vez elegido el sistema global que vamos a realizar, se necesitaba modelar las distintas partes. Para ello, se comenzó recreando en el programa de Aspen Plus los modelos de los artículos que se habían escogido. Una vez creado el programa, si se obtenían los mismos resultados que en los artículos del que se basaba, se daba como válido el modelo y se pasaba a calcular los resultados para el gas del que se ha decidido que se tiene que limpiar. Luego observaremos los resultados y decidiremos si el sistema es eficaz para un BFG en concreto.

A continuación, se describe como se ha modelado cada una de las fases del modelo en el programa. Se separó en el modelado del catalizador de Titania y el modelado de Rectisol. Aunque en la Ilustración 3 se muestran ambos sistemas juntos, en el modelo final se calcularon por separado, ya que cada fase del sistema usa un método de cálculo. También se añadió después del modelado el B8, para así poder conectar ambas partes y que el gas entre con las condiciones adecuadas a la primera columna del Rectisol.



### Ilustración 3 – Representación gráfica del modelo global

#### 4.1. Modelado del catalizador de Titania para la hidrolisis de COS y HCN

En esta etapa el principal objetivo es conseguir un modelo en el que produzca la hidrólisis de COS y HCN. Para ello se va usar un catalizador de Titania.

El modelado realizado se basa en el artículo de Chiche et al. [14]. En este artículo se hacen distintos experimentos con distintas variantes para poder observar cómo trabaja el catalizador. El reactor tiene las siguientes dimensiones: diámetro 2 cm, altura 7 cm, volumen 22 mL, y se utiliza 21 g de Titania [14]. También describen la cinética del catalizador usando el modelo de Langmuir-Hinshelwood, ajustado con sus propios experimentos.

El modelo de Aspen Plus se basa en el Método RK-SOAVE que utiliza la ecuación de estado de Redlich-Kwong-Soave (EC. 7) y se suele usar para mezclas ligeramente polares, por ejemplo, para gases ligeros, como CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S. Se puede encontrar más información al respecto en el documento [20].

$$p = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b)} \quad EC. \ 7$$

El reactor de hidrólisis catalítica se simula como un flujo pistón (RPlug) que opera a un rango de temperaturas de 60-280 °C y de presiones de 1-20 bar. En este estudio se ha despreciado cualquier caída de presión. Este tipo de reactores suponen una mezcla perfecta.

En el modelo del artículo, trabajan con los rangos de la Tabla 1.

Tabla 1 - Rangos de condiciones de operación del reactor de hidrólisis catalítica [14]

T (°C)	60, 100, 120, 160, 180, 190, 200, 220, 240, 280
P (bar)	1, 5, 7, 10, 20
GHSV (h <sup>-1</sup> )	300 - 23000
H <sub>2</sub> (vol.%)	25 - 57
CO (vol.%)	22 - 55
CO <sub>2</sub> (vol.%)	1.3, 5, 9.5
H <sub>2</sub> O (vol.%)	0.5, 2, 4, 8, 10, 18
COS (ppm)	0, 200, 250, 500, 1000, 2000
H <sub>2</sub> S (ppm)	0, 2000, 10000, 20000
HCN (ppm)	0, 250, 350, 500, 1000
NH <sub>3</sub> (ppm)	0, 500, 7000

En este tipo de reactores también es necesario que se defina la cinética por separado. Las reacciones se han incluido en Aspen Plus mediante el Tipo: GENERAL, y clase: CUSTOM. Este tipo de implementación permite la escritura libre de cualquier forma de ecuación utilizando lenguaje Fortran. Estas fórmulas son las que usaremos para el modelado del reactor en Aspen Plus.

$$r_{1(mol/s/kgcat)} = k_1 \cdot e^{-\frac{E_1}{RT}} \cdot \frac{\left( P_{COS} \cdot P_{H_2O} - \frac{P_{H_2S} \cdot P_{CO_2}}{K_{eq,1}} \right)}{\left( 1 + b_{HCN} e^{-\frac{\Delta H_{HCN}}{RT}} P_{HCN} + b_{H_2O} e^{-\frac{\Delta H_{H_2O}}{RT}} P_{H_2O} + b_{NH_3} e^{-\frac{\Delta H_{NH_3}}{RT}} P_{NH_3} \right)^2} \quad EC. \ 7$$

$$r_{2(mol/s/kgcat)} = k_2 \cdot e^{-\frac{E_2}{RT}} \cdot \frac{\left( P_{HCN} \cdot P_{H_2O} - \frac{P_{NH_3} \cdot P_{CO}}{K_{eq,1}} \right)}{\left( 1 + b_{HCN} e^{-\frac{\Delta H_{HCN}}{RT}} P_{HCN} + b_{H_2O} e^{-\frac{\Delta H_{H_2O}}{RT}} P_{H_2O} + b_{NH_3} e^{-\frac{\Delta H_{NH_3}}{RT}} P_{NH_3} \right)^2} \quad EC. \ 8$$

Estas ecuaciones representan a las reacciones que describen la hidrólisis del COS y HCN, descritas anteriormente en las EC. 6 y 7. Los parámetros necesarios para resolverlas están en la Tabla 2, que se ha sacado del artículo [14]. Las constantes pre-exponenciales,  $k_1$  y  $k_2$ , y las energías de activación,  $E_1$  y  $E_2$ , se tuvieron a partir de un cálculo secundario en base al artículo [5].

Tabla 2 - Optimized parameters and statistical analysis. [14]

$k_1$ (mol/s/g <sub>cat</sub> /Pa <sup>2</sup> )	2,364
$k_2$ (mol/s/g <sub>cat</sub> /Pa <sup>2</sup> )	5,697
$E_1$ (kJ/mol)	23,0
$E_2$ (kJ/mol)	25,5
$b_{\text{COS}}$ (Pa <sup>-1</sup> )	4,49E-07
$b_{\text{HCN}}$ (Pa <sup>-1</sup> )	1,67E-03
$b_{\text{NH}_3}$ (Pa <sup>-1</sup> )	1,07E-07
$b_{\text{H}_2\text{O}}$ (Pa <sup>-1</sup> )	7,44E-07
$\Delta H_{\text{COS}}$ (J·mol <sup>-1</sup> )	-7054
$\Delta H_{\text{HCN}}$ (J·mol <sup>-1</sup> )	-10829
$\Delta H_{\text{NH}_3}$ (J·mol <sup>-1</sup> )	-75314
$\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}$ (J·mol <sup>-1</sup> )	-21646

Para poder calcular las EC. 8 y 9, faltan por describir parámetros termodinámicos para las constantes de equilibrio. Estas constantes dependen de la temperatura.

$$\ln(K_{eq,i}) = \frac{\alpha_i}{T(K)} + \beta_i \quad EC. 9$$

Tabla 3 - HCN and COS hydrolysis reactions equilibrium constants. [14]

	$\alpha$	$\beta$
Reaction 1	3796,1	-0,5053
Reaction 2	6208,4	-0,5799

Por últimos, y para hacernos más fácil la compresión y comparación del modelo, se añadió al apartado de calculator de Aspen Plus, el cálculo del porcentaje de conversión de COS y de HCN. Este cálculo no lo genera el programa por sí solo, pero se usará para las gráficas y tablas del apartado de resultados y validación.

Para obtener el porcentaje de conversión de COS y HCN, se utilizaron las siguientes ecuaciones.

$$Conv_{\text{COS}}(\%) = \frac{(\text{COS}_{in} - \text{COS}_{out})}{\text{COS}_{in}} \cdot 100 \quad EC. 10$$

$$Conv_{\text{HCN}}(\%) = \frac{(\text{HCN}_{in} - \text{HCN}_{out})}{\text{HCN}_{in}} \cdot 100 \quad EC. 11$$

#### 4.2. Modelado del Proceso de Rectisol para la captura de H<sub>2</sub>S

Una vez conseguido el proceso de hidrolisis de COS y HCN a H<sub>2</sub>S y NH<sub>3</sub>, el siguiente paso del proceso es la captura de estos componentes. Para ello se va a utilizar un sistema de Rectisol.

El modelo de Aspen Plus del sistema de Rectisol se basa en el artículo de Sun et al. [17]. Aunque este cálculo se puede hacer con distintos métodos base de Aspen Plus, en el artículo mencionan que el método PC-SAFT produce los resultados más parecidos a los recogidos por el experimento real. El modelo PC-SAFT (Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory) se utiliza para los cálculos de equilibrio de fase, presión de vapor, densidad del líquido, capacidad calorífica y entalpía. Este modelo proporciona una mejora del modelo SAFT, que se basa en el uso de la teoría de la perturbación de los fluidos descrita por Wertheim en 1986. PC-SAFT al igual que SAFT, se basa en la mecánica estadística. Encontramos más información sobre este modelo en este artículo [19].

En este caso se trabajó con: H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, AR, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S y, como solvente, CH<sub>4</sub>O. Cuando se tuvo que introducir los datos del gas de salida del catalizador, hubo que añadir aquí algún elemento como NH<sub>3</sub>. Este compuesto, aunque no lo introducen en el programa, el artículo sí que menciona que el modelo es capaz de limpiarlo. Este gas inicialmente está a 34 bar de presión y -40,2 °C de temperatura. El estudio el gas tiene un flujo masico de 30,4 t/h.

Este modelo consiste en un circuito cerrado de dos ciclos de refrigeración. Para recrear este modelo usaremos cuatro columnas, dos enfriadores y un separador.

El gas a limpiar entrará por B4 y finalmente saldrá por B1, sin embargo, el solvente irá en la otra dirección. Entrando por B1 y saliendo del circuito por B4. En este sistema es necesario describir estos dos flujos, SOLVENT y SOURGAS. Para ello se han usado los parámetros que se daban en el artículo, Tabla 4.

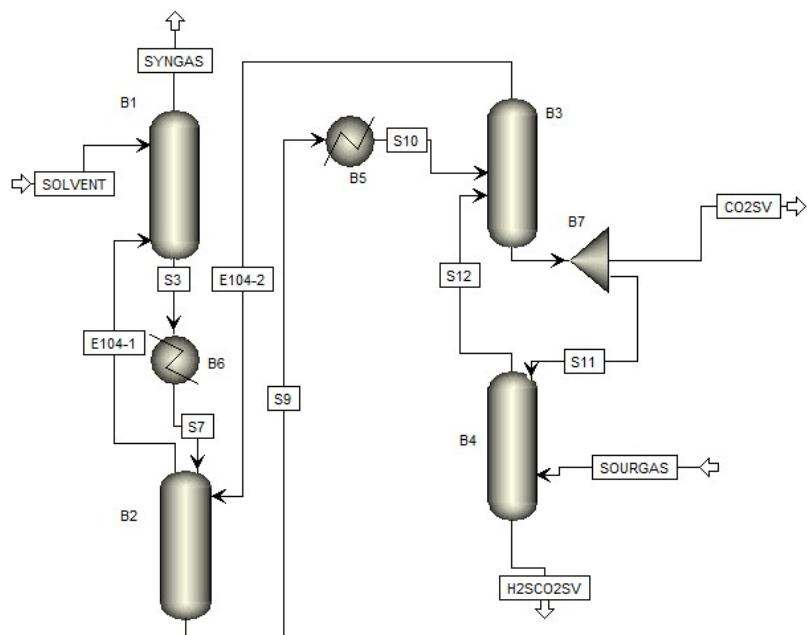


Ilustración 4 - Representación gráfica del modelo del lavador de Rectisol

Tabla 4 – Principales flujos del modelo práctico. [17]

	Sourgas	Solvent	Purified syngas	H2S/CO2 rich solvent	CO2 rich solvent
Temperatura C	-20,59	-50	-38,8	-19,1	-20,9
Presión bar	34	44	33	33	33
Flujo molar kmol/h	4221	5118	2830	2821	6840
Flujo molar kmol/h					
H2	1.944,6150		1.929,21	64.883	15,732
N2	11,8188		11,603	0,0931	0,2052
CO	802,3699		780,514	9,3093	23,256
AR	4,6431		4,528	0,0564	0,1368
CH4	7,5978		7,075	0,220	0,5472
CO2	1.443,1180		96,786	593,53	1.412,46
H2S	5,4451		0	5,7266	0,0014
CH4O	1,2199	5.118,5200	0,3396	2.195,02	5.368,03
Mole fraction					
H2	0,4607		0,6817	0,0023	0,0023
N2	0,0028		0,0041	0,000033	0,00003
CO	0,19009		0,2758	0,0033	0,0034
AR	0,0011		0,0016	0,00002	0,00002
CH4	0,0018		0,0025	0,000078	0,00008
CO2	0,34189		0,0342	0,2104	0,2065
H2S	0,00129		0	0,00203	0,0000002
CH4O	0,000289	1	0,00012	0,7781	0,7848

Para el diseño de las columnas se ha utilizado el tipo RadFrac, en concreto las columnas de absorción. En el artículo no se indicaba que tipo usaban, pero otros sistemas parecidos usan este tipo de columna [18]. Para describir una columna de este tipo, es necesario indicar la configuración, los flujos y la presión. Para la configuración de estas tampoco describían que utilizaban, así que hemos ido a lo más general. Con dos etapas para cada columna. Lo que sí que indican es el uso de los cálculos de equilibrio. Para este tipo de columna hace falta indicar qué flujos entran y salen y de qué parte de las columnas. A la hora de describir la presión dentro de la columna, el artículo sigue sin dar suficiente información, por lo que supondremos que, aunque el solvente pierda presión a lo largo del circuito, no abra bajadas de presión dentro de las columnas.

La idea es que en las dos primeras columnas: B4 y B3, se limpie principalmente el H<sub>2</sub>S del gas. Y en las dos columnas siguientes se limpiará el CO<sub>2</sub>. Por otro lado, están los bloques B5 y B6; estos bloques funcionan como enfriadores. Su objetivo es enfriar el solvente, para que este a -34 °C. Al pasar por las columnas el solvente se calienta, y cuando esto le ocurre al metanol, disminuye su capacidad de absorción. Para describir estos bloques se necesitan dos características. En este caso la temperatura, -34°C, y la caída de presión, que será 0 bar, ya que no necesitamos variarla.

Por último, se modela el separador. El separador se añade para poder obtener un residuo rico en CO<sub>2</sub> por separado, ya que su tratamiento es distinto. Como el ciclo del solvente es el contrario al gas que queremos limpiar, en las columnas B1, B2 y B3, no habrá casi H<sub>2</sub>S que limpiar, por lo que el metanol habrá absorbido otros contaminantes, en este caso CO<sub>2</sub>. Por lo que al salir de B3 el solvente será rico en CO<sub>2</sub>. El objetivo de separar los restos de solventes es facilitar el trabajo con estos subproductos.

Para obtener el valor de separación de los flujos, se ha usado el flujo de moles de los solventes que se indicaban en el artículo.

$$Split \% = \frac{H2SCO2SV}{H2SCO2SV+CO2} \cdot 100 = \frac{6840}{6840+2821} \cdot 100 = 70.8\% \text{ EC. 12}$$

El 70.8% es la cantidad de fluido del solvente que no pasara por B4.

## 5. Resultados y Validación

### 5.1. Resultados del catalizador de hidrólisis con Titania

Para poder validar este modelo, fue necesario comparar los resultados que generaba Aspen Plus, con los datos por el artículo [13]. Sin embargo, en muchos de los resultados que se dan, no se indican todas las variables. Además, la mayoría de graficas que se representan, se hacen con una variable  $\tau_0$ , que no es conocida, ni se explica cómo se calcula.

Como no se dan unos resultados claros, se han comparado las tendencias de evolución más que resultados concretos, bajo distintos análisis de sensibilidad. Se consideró el efecto de la variación de cantidad de todos los componentes en la conversión de COS y HCN, también se estudió el efecto de la cantidad de agua en relación con la temperatura, y por último se experimentó con la variación de presión. Se empezó la validación del modelo con variaciones en las concentraciones de los compuestos del gas.

#### 5.1.1. Comprobación con la variación de concentración de CO<sub>2</sub>, CO y H<sub>2</sub>.

Del análisis de las reacciones EC. 7 y EC. 8 se puede concluir que la hidrólisis del COS y del HCN se ven afectadas mutuamente, ya que ambos componentes reaccionan con el agua en el catalizador. También se puede observar en las ecuaciones: EC. 7 y EC. 8, que el H<sub>2</sub> no se encuentra en las ecuaciones, por lo que consideraremos que la proporción que haya en el gas no afectará a la conversión. Sin embargo, si que están CO<sub>2</sub> y CO y, aunque en el documento mencionan que no afectan, se realizaron unos casos en Aspen Plus para comprobar la importancia tanto de CO<sub>2</sub> y CO, como de H<sub>2</sub> en el proceso de hidrólisis catalítica.

Para realizar los siguientes experimentos se supuso las características indicadas en la Tabla 5 como constantes.

Tabla 5 - Tabla de constantes

Presión (bar)	1
Temperatura (°C)	220
Flujo volumétrico (m <sup>3</sup> /h)	1
[H <sub>2</sub> O] (vol. %)	10
[COS] (vol. ppm)	2000
[H <sub>2</sub> S] (vol. ppm)	2000
[HCN] (vol. ppm)	500
[NH <sub>3</sub> ] (vol. ppm)	0

Las variantes fueron: la concentración de CO<sub>2</sub>, CO y H<sub>2</sub>. Las concentraciones de estos componentes están dentro de los rangos en los que trabaja el documento de referencia.

Tabla 6 - Porcentaje de conversión dado por Aspen Plus en distintos casos, en los que se varía la proporción de  $H_2$ ,  $CO_2$  y  $CO$ .

N.º Caso	$H_2$ Vol. %	$CO_2$ Vol. %	$CO$ Vol. %	% Conversión COS	% Conversión HCN
1	57	1,3	31,25	92,9638	96,5522
2	47	1,3	41,25	93,1304	96,7579
3	37	1,3	51,25	93,3151	97,0656
4	57	5	27,55	92,9563	96,6170
5	47	5	37,55	93,0606	96,7089
6	37	5	47,55	93,0085	96,6189
7	57	9,5	23,05	92,9090	96,6339
8	47	9,5	33,05	93,1441	97,0030
9	37	9,5	43,05	92,8844	96,4972

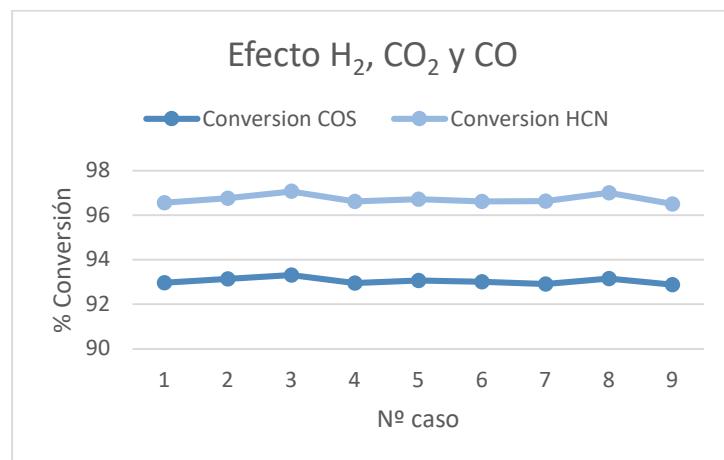


Ilustración 5 – Grafica de la conversión de COS y HCN, para los distintos casos descritos en la tabla 5

Como se puede comprobar en esta tabla y gráfica, la conversión del COS varía muy poco con respecto a la cantidad de  $H_2$  y de  $CO$  que haya en el gas, con un pequeño aumento de conversión con respecto a la disminución de  $H_2$ ; sin embargo, se puede considerar despreciable. También hay una pequeña disminución de la eficiencia de la conversión de COS cuando se aumenta la cantidad de  $CO_2$ , pero también se considerará despreciable. Por otro lado, en la conversión de HCN, no se ve una relación entre los resultados obtenidos; pero como la variación entre estos es muy pequeña, también se desprecia. En la gráfica se puede observar más claramente el poco efecto de estas variantes en la conversión del catalizador.

### 5.1.2. Comprobación con la variación de concentración de H<sub>2</sub>S

A continuación, se comprobó el efecto del H<sub>2</sub>S en el modelo. Para luego poder comparar con los resultados del artículo, se mantuvieron los parámetros que ellos indican iguales. Estos parámetros se pueden observar en la Tabla 7.

Tabla 7 - Tabla de constantes

Presión (bar)	1
Temperatura (°C)	200
Flujo volumétrico (m <sup>3</sup> /h)	1
[H <sub>2</sub> O] (vol. %)	2
[COS] (vol. ppm)	250
[H <sub>2</sub> S] (vol. ppm)	2000
[HCN] (vol. ppm)	1250
[NH <sub>3</sub> ] (vol. ppm)	0

Se fue variando la cantidad de H<sub>2</sub>S que entraba al sistema: 0, 250 y 1250 vol. Ppm. Se eligieron estos casos porque en el artículo [13] hay una gráfica que estudia la influencia del H<sub>2</sub>S y se quería comparar los resultados.

Tabla 8 - Tasa de conversión de COS y HCN en función de la cantidad de H<sub>2</sub>S en el gas de inicio

H <sub>2</sub> S vol. Ppm	% Conversión COS	% Conversión HCN
0	33,0980	39,9745
250	33,0519	39,9745
1250	32,8674	39,9747

Como la Tabla 8 indica, no afecta la cantidad de H<sub>2</sub>S al modelo. Sin embargo, al comparar estos resultados de la Tabla 8 con los del artículo [13], se puede observar que ellos obtienen unos mejores resultados (Caso 3 en Tabla 7 vs resultados Tabla 8). Por ello, se decidió realizar otro caso variando uno de los parámetros que no se especificaban, en este caso la presión. Al pasar de 1 bar a 5, hay un gran aumento de la conversión, superando la del caso 3. Por lo que podemos suponer, que variando los demás parámetros que no se mencionan, se podría obtener el mismo resultado. Ya que, aunque cambie el porcentaje de conversión de un caso a otro, en todos ellos hay una variación mínima de este. Y en todos los casos se considera que la concentración de H<sub>2</sub>S en el gas de inicio no afectara a la conversión.

Tabla 9 - Tasa de conversión de COS y HCN en función de la cantidad de H<sub>2</sub>S en el gas de inicio, para tres presiones distintas.

	H <sub>2</sub> S vol. Ppm	% Conversión COS	% Conversión HCN
Caso 1: 1 bar	0	33,0980	39,9745
	250	33,0519	39,9745
	1250	32,8674	39,9747
Caso 2: 5 bar	0	86,4583	92,3694
	250	86,3300	92,3696
	1250	85,8169	92,3703
Caso 3: articulo	0	53,5000	76,0000
	250	50,0000	74,0000
	1250	51,0000	73,0000

### 5.1.3. Comprobación con la variación de concentración de NH<sub>3</sub>

Seguidamente, se comprobó el efecto de NH<sub>3</sub> en el catalizador. En este caso se consideró un gas con las mismas características constantes que el anterior. Los parámetros que se consideran constantes se pueden observar en la Tabla 10. Lo único que variará será el porcentaje de CO, junto al de NH<sub>3</sub>.

Tabla 10 - Tabla de constantes

Presión (bar)	1
Temperatura (°C)	200
Flujo volumétrico (m <sup>3</sup> /h)	1
[H <sub>2</sub> O] (vol. %)	2
[COS] (vol. ppm)	250
[H <sub>2</sub> S] (vol. ppm)	2000
[HCN] (vol. ppm)	1250
[NH <sub>3</sub> ] (vol. ppm)	0

Tabla 11 - Tasa de conversión de COS y HCN en función de la cantidad de NH<sub>3</sub> en el gas de inicio

NH <sub>3</sub> vol. Ppm	% Conversión COS	% Conversión HCN
0	93,2396	97,0394
500	93,2393	97,0363
7000	93,2353	96,9966

En la tabla se observa que el porcentaje de  $\text{NH}_3$  no afecta casi a la conversión de COS, sólo una pequeña disminución cuando aumenta la cantidad de  $\text{NH}_3$ , pero es tan pequeña que consideraremos que la cantidad de  $\text{NH}_3$  no afectará a la conversión de COS. En el caso de la conversión de HCN al pasar de 7000 a 0 ppm, sí que hay un incremento más notable, de 0.044%. Sin embargo, este incremento sigue siendo pequeño y, en el documento, dicen que hay un mayor efecto. Así que vamos a realizar otros casos para ver si hay algún cambio.

Para estos nuevos casos usaremos los parámetros que se indican claramente en el documento, y los que ya hemos visto que no afectaban, como constantes. Estos parámetros se indican en la Tabla 12.

*Tabla 12 - Tabla de constantes*

Presión (bar)	1
Temperatura (°C)	200
Flujo volumétrico ( $\text{m}^3/\text{h}$ )	1
$[\text{H}_2\text{O}]$ (vol. %)	2
$[\text{H}_2]$ (vol. %)	50
$[\text{CO}_2]$ (vol. %)	5
$[\text{COS}]$ (vol. ppm)	0
$[\text{H}_2\text{S}]$ (vol. ppm)	2000
$[\text{HCN}]$ (vol. ppm)	350

Primero se observó si al cambiar la presión vemos algún cambio en los porcentajes de conversión de COS y HCN. Como se puede ver hay una pequeña disminución en la tercera columna, pero el porcentaje de esta se mantiene bastante constante en todos los casos. Con la variación del caudal, ocurre lo mismo, con una disminución de, alrededor de, 0.155%. Esta cantidad, aunque es mayor que la resultante del caso de la Tabla 13, sigue sin ser tan alta como mencionan en el artículo.

*Tabla 13 - Tasa de conversión de HCN en función de la cantidad de  $\text{NH}_3$  en el gas de inicio, y porcentaje de disminución de eficacia respecto de la presión y del flujo*

	0 ppm	7000 ppm	% Disminución
10 bar	99,9442	99,7879	0,1566
5 bar	92,1811	92,0373	0,1563
1 bar	40,2725	40,2107	0,1537
10 $\text{m}^3/\text{h}$	5,0123	5,0047	0,1519
1 $\text{m}^3/\text{h}$	40,2725	40,2107	0,1537
0,5 $\text{m}^3/\text{h}$	64,7446	64,6447	0,1546

No se han obtenido los resultados del artículo, pero estos se obtienen de forma experimental y, como se ha podido observar, este modelo no lo recoge. No obstante, el gas que se quiere limpiar inicialmente no contiene  $\text{NH}_3$ , así que a partir de este momento se considerara que el porcentaje de  $\text{NH}_3$  en el gas de entrada es nulo.

#### 5.1.4. Comprobación con la variación de concentración de $\text{H}_2\text{O}$ y de la temperatura.

En el estudio se explica como la concentración de agua que haya en el modelo y a la temperatura a la que se trabaje puede afectar en la conversión. Para comprobar esto, se plantearon distintos modelos, y se comentaron los resultados. Para estos modelos se consideraron los parámetros de la Tabla 14 como constantes.

Tabla 14 - Tabla de constantes

Presión (bar)	1
Flujo volumétrico ( $\text{m}^3/\text{h}$ )	1
$[\text{H}_2\text{O}]$ (vol. %)	10
$[\text{H}_2]$ (vol. %)	41
$[\text{CO}_2]$ (vol. %)	5
$[\text{COS}]$ (vol. ppm)	2000
$[\text{H}_2\text{S}]$ (vol. ppm)	2000
$[\text{HCN}]$ (vol. ppm)	500

Se quiere estudiar el efecto del  $\text{H}_2\text{O}$  para la conversión de COS y del HCN, para ello con los datos obtenidos del programa Aspen Plus se realizó las siguientes gráficas de la Ilustración 6 e Ilustración 7. la Ilustración 6 indica los resultados obtenidos para la conversión de COS, y la Ilustración 7 los resultados de la conversión de HCN.

Como se puede observar, la conversión de HCN es ligeramente mayor que la de COS en todas las concentraciones y temperaturas, menos a 60°C. También se puede observar cómo, en todos los casos, el aumento de la cantidad de agua aumenta la conversión de ambos componentes. Esto también ocurre con el aumento de la temperatura. Es destacable que a partir de un 8 por ciento de agua y 200°C, empiezan a converger las rectas y se obtienen mejores resultados.

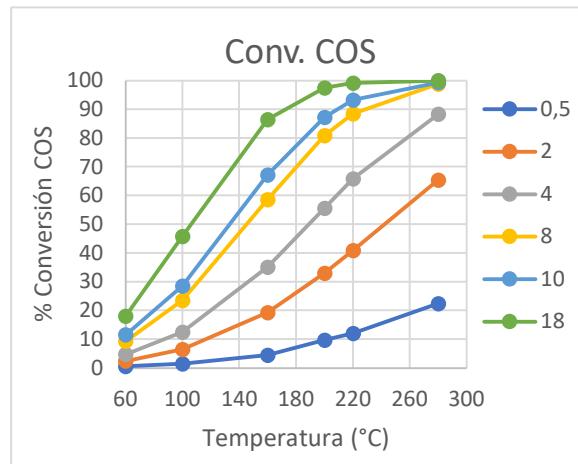


Ilustración 6 - Porcentaje de conversión de COS en función de la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}$  en el gas de inicio y la temperatura

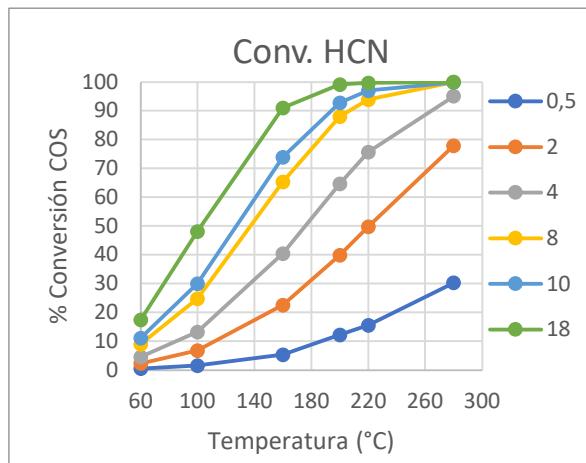


Ilustración 7 - Porcentaje de conversión de HCN en función de la cantidad de  $H_2O$  en el gas de inicio y la temperatura

Aunque estos resultados encajan de forma general con los del artículo, los resultados de nuestro caso son menores. Para intentar que se acerquen más los resultados, se hicieron unos cambios en los parámetros del modelo. Las constantes que se mantienen son las concentraciones de:  $COS=2000(\text{vol. Ppm})$  y  $HCN=500(\text{vol. ppm})$ . Como en el artículo no se mencionan todos los parámetros que se han usado para obtener los resultados, se probó a variar alguno para ver cómo afectaban. Hemos obtenido los resultados más parecidos al aumentar la presión a 7 bar.

En las siguientes gráficas, se representan los resultados de la conversión de COS y HCN, para distintas temperaturas, y con distintas concentraciones de  $H_2O$ . Los resultados del modelo con los del artículo son muy similares, y aunque hay alguna pequeña variación, se considera despreciable ya que se podría deber a otra de las variables que no han sido concretada.

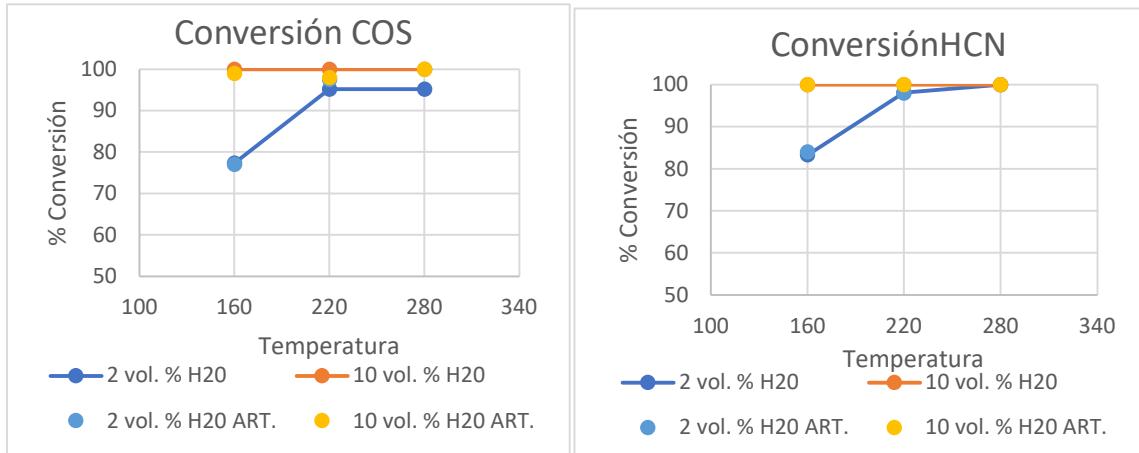


Ilustración 9 - Tasa de conversión de COS en función de la cantidad de  $H_2O$  en el gas de inicio y la temperatura

Ilustración 8 - Tasa de conversión de HCN en función de la cantidad de  $H_2O$  en el gas de inicio y la temperatura

En la Ilustración 9 se estudia la conversión de COS y en la Ilustración 8 la conversión de HCN. Debido a que el artículo [14] no genera muchos resultados que se puedan comparar, estos serán uno de los resultados más verídicos para indicar la validez del modelo.

### 5.1.5. Comprobación con la variación de presión del gas inicial.

Una vez analizado en el modelo los efectos de las distintas concentraciones, se analizó cómo afecta la variación de la presión inicial del gas en los resultados del modelo. Las presiones a las que se puso el modelo para hacer los cálculos fueron las que aparecen en el artículo de Chiche [14]. Que son 1, 5, 7, 10 y 20 bar. El resto de características del programa que se indican en la Tabla 15.

Tabla 15 - Tabla de constantes

Temperatura (°C)	220
Flujo volumétrico (m <sup>3</sup> /h)	1
[H <sub>2</sub> O] (vol. %)	10
[H <sub>2</sub> ] (vol. %)	41
[CO] (vol. %)	43,55
[CO <sub>2</sub> ] (vol. %)	5
[COS] (vol. ppm)	2000
[H <sub>2</sub> S] (vol. ppm)	2000
[HCN] (vol. ppm)	500
[NH <sub>3</sub> ] (vol. ppm)	0

Tabla 16 - Tasa de conversión de COS y HCN en función de la presión.

Presión (bar)	Conv. COS %	Conv. HCN %	Tiempo de residencia(s)
1	93,2396	97,0394	0,027604
5	99,9080	100	0,027564
7	99,9140	100	0,027561
10	99,9161	100	0,027559
20	99,9163	99,9386	0,027557

Con los datos anteriores y sólo variando la presión, se obtuvo la Tabla 16. Se puede observar que, únicamente, al pasar de 1 a 5 bar hay un cambio en los porcentajes de conversión de COS y HCN. Como era de esperar se ve una pequeña disminución progresiva en el tiempo de residencia. En este caso, estamos trabajando con un catalizador de muy pequeñas dimensiones y un pequeño caudal, por lo que esta variación es muy pequeña. Sin embargo, es posible que en las dimensiones reales esta diferencia sea más notable.

En las siguientes tablas, se siguen estudiando los resultados de los experimentos anteriores. Pero en este caso se representa la variación de la temperatura y de la cantidad de cada componente, antes y después de pasar por el catalizador. Cabe destacar que, con el aumento de la presión, hay un aumento constante tanto de H<sub>2</sub>S como de NH<sub>3</sub>. H<sub>2</sub>S en todos los casos duplica su cantidad al final del catalizador. En el caso de NH<sub>3</sub>, se observa que, aunque partimos de cero, como hemos visto en las reacciones se generarán en la hidrólisis del HCN. También se

puede observar cómo tanto las concentraciones de H<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub> se mantienen casi constantes en todos los casos, lo que ratifica que no afectan a la limpieza. Y como las Tabla 17 y 18 también indica, al final del catalizador solo queda una parte muy pequeña de HCN y COS y en algunos casos eliminando totalmente el HCN.

*Tabla 17 - Concentración de todos los componentes, antes y después de pasar por el catalizador, en función de la presión.*

		Antes catalizador	Después catalizador	Antes catalizador	Después catalizador	Antes catalizador	Después catalizador
Presión	bar	1	1	5	5	7	7
Temperatura	°C	220	222,6230	220	222,7725	220	222,7701
H <sub>2</sub>	kmol/h	0,009996	0,009996	0,049907	0,049907	0,069818	0,069818
CO	kmol/h	0,010618	0,010629	0,053010	0,053071	0,074160	0,074246
CO <sub>2</sub>	kmol/h	1,22E-03	0,001264	0,006086	0,006329	0,008514	0,008855
H <sub>2</sub> O	kmol/h	0,002438	0,002381	0,012172	0,011868	0,017029	0,016603
COS	kmol/h	4,88E-05	3,30E-06	2,43E-04	2,24E-07	3,41E-04	2,93E-07
H <sub>2</sub> S	kmol/h	4,88E-05	9,42E-05	2,43E-04	4,87E-04	3,41E-04	6,81E-04
HCN	kmol/h	1,22E-05	3,61E-07	6,09E-05	0	8,51E-05	0
NH <sub>3</sub>	kmol/h	0	1,18E-05	0	6,09E-05	0	8,52E-05

*Tabla 18 - Concentración de todos los componentes, antes y después de pasar por el catalizador, en función de la presión.*

		Antes catalizador	Después catalizador	Antes catalizador	Después catalizador
Presión	bar	10	10	20	20
Temperatura	°C	220	222,7601	220	222,7335
H <sub>2</sub>	kmol/h	0,099631	0,099631	0,198529	0,198529
CO	kmol/h	0,105827	0,105949	0,210876	0,211118
CO <sub>2</sub>	kmol/h	0,012150	0,012636	0,024211	0,025178
H <sub>2</sub> O	kmol/h	0,024300	0,023693	0,048422	0,047212
COS	kmol/h	4,86E-04	4,08E-07	9,68E-04	8,11E-07
H <sub>2</sub> S	kmol/h	4,86E-04	9,72E-04	9,68E-04	1,94E-03
HCN	kmol/h	1,22E-04	0	2,42E-04	1,49E-07
NH <sub>3</sub>	kmol/h	0	1,22E-04	0	2,42E-04

Para poder entender un poco más el modelo, también tenemos las siguientes gráficas. Estas gráficas han sido sacadas por el programa Aspen Plus, para las distintas presiones. En ellas se describe la cantidad tanto de COS como de HCN, a lo largo del catalizador. En azul marino se puede observar el COS y en verde el HCN. Estas gráficas muestran que, aunque la conversión final de los componentes que se quieren limpiar sea parecida, la velocidad del proceso de esta, no lo es. A mayor presión obtenemos una curvatura más empinada, por lo que asumimos que cuanta más presión, menor es la cantidad del catalizador necesario. También es posible, que en el primer caso si se realizara en un catalizador de mayor tamaño se obtendrán mejores resultados.

La única variable que ha ido cambiando en cada una de las siguientes graficas es la presión. Se ha realizado el estudio a 1, 7 y 20 bar, y están ordenadas siguiendo este orden.

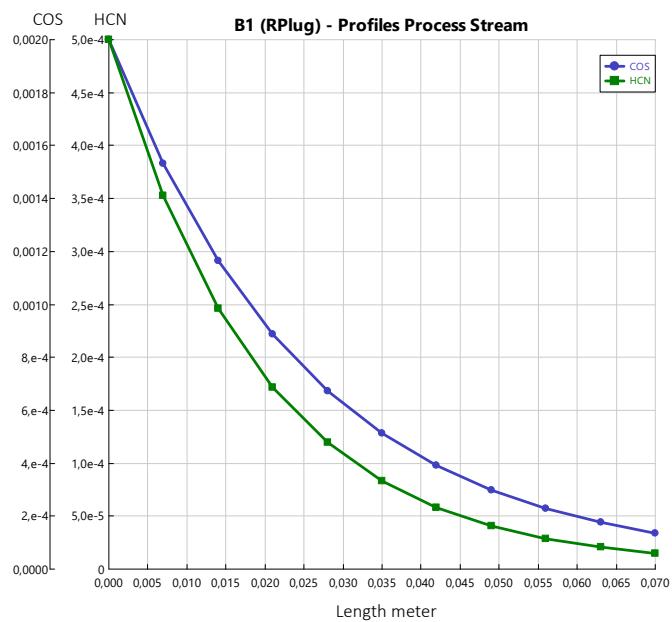


Ilustración 11 – Grafica de conversión de COS Y HCN con respecto a la longitud del catalizador, a 1 bar.

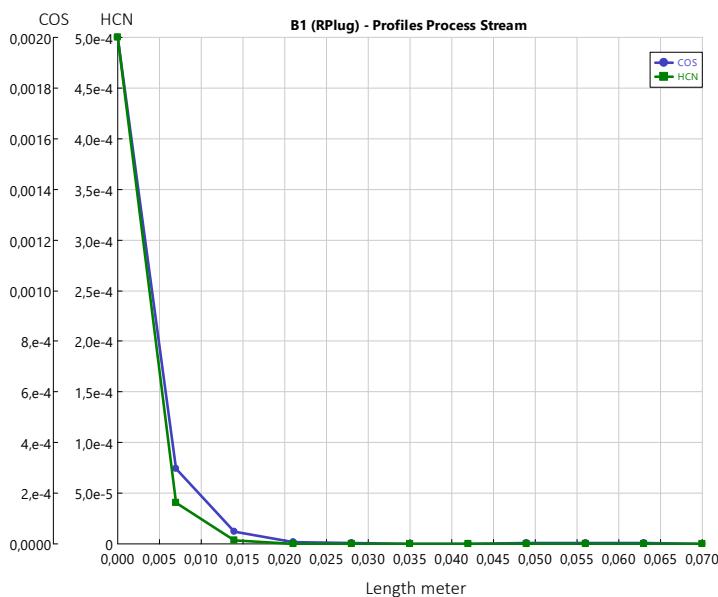


Ilustración 10 - Grafica de conversión de COS Y HCN con respecto a la longitud del catalizador, a 7 bar.

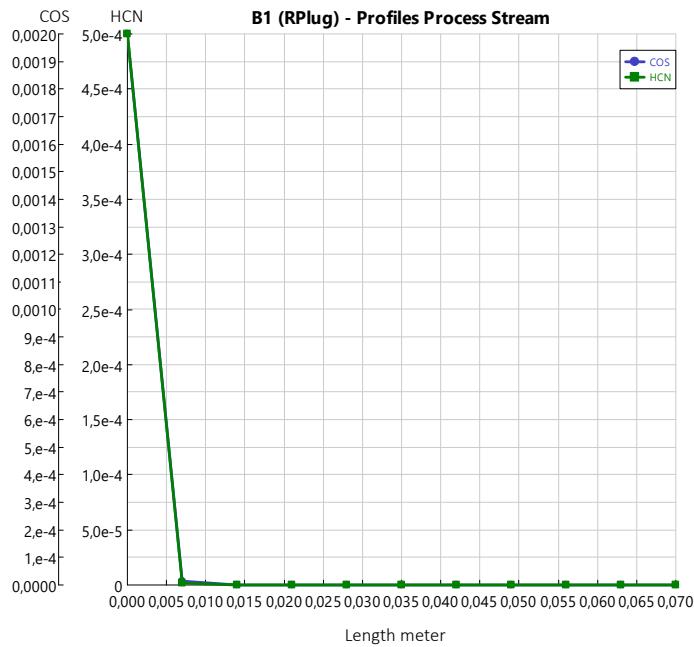


Ilustración 12 - Grafica de conversión de COS Y HCN con respecto a la longitud del catalizador, a 20 bar.

Una vez finalizado este estudio, y debido a que los resultados, en comparación con el artículo, era iguales o muy parecidos, se dio como válido este modelo. Resumiendo los resultados que se han obtenido, se puede decir que:

- La variación de la cantidad de los siguientes componentes:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ , no afecta a la conversión de COS y HCN.
- La variación del porcentaje de  $\text{H}_2\text{O}$  sí que afecta en la conversión, y también se ve afectada por la temperatura a la que se realiza la hidrolisis.
- El aumento de presión, aumenta la conversión de COS y HCN. Si por la cantidad de catalizador no se completa la conversión, es posible que si se aumenta la presión sí que se obtenga una conversión completa.
- Aunque en algunos casos sí que se consigue una limpieza completa de HCN, en casi ningún caso se ha podido obtener un 100% de limpieza de  $\text{H}_2\text{S}$ . Por lo que a no ser que se trabaje a las temperaturas y presiones altas, se tendrá que tener en cuenta la pequeña cantidad de COS que queda en el gas para las siguientes fases.
- Este modelo no incluye el efecto negativo en las conversiones por el aumento de  $\text{NH}_3$ . El gas de entrada que se quiere estudiar no contiene este compuesto, por lo que no es muy problemático.

## 5.2. Resultados del modelo de Rectisol

Para la comprobación del modelo que se creó en Aspen Plus el planteamiento es: Introducir toda esta información dada por el artículo al modelo y comparar los resultados que genera el programa con los del artículo. Si los resultados del modelo y del artículo coincidieran se daba como bueno el modelo.

En las siguientes tablas, se encuentran los resultados del modelo que se creó en Aspen Plus, y del modelo del artículo. Estas tablas se centran en la cantidad de cada componente al entrar y al salir del sistema del Rectisol a nivel global.

Tabla 19 - Temperatura, presión y fracción molar de los distintos flujos para el modelo de Aspen Plus

		SOURGAS	SOLVENT	SYNGAS	H2SCO2SV	CO2SV
Temperatura	C	-20,59	-50	-34,6969	-19,6738	-20,4391
Presión	bar	34	44	33	33	33
Fracción molar						
H2		0,4607	0,00	0,6559	0,0020	0,0020
N2		0,0028	0,00	0,0039	0,000059	0,00006
CO		0,19007	0,00	0,2628	0,0044	0,0044
AR		0,0011	0,00	0,0015	0,00004	0,00005
CH4		0,0018	0,00	0,0023	0,000114	0,00012
CO2		0,34191	0,00	0,0735	0,1986	0,1890
H2S		0,00129	0,00	0,00	0,00194	0,0003946
CH4O		0,000289	1,00	0,00012	0,7929	0,8040

Tabla 20 - Temperatura, presión y fracción molar de los distintos flujos para el modelo de Rectisol de [17].

		SOURGAS	SOLVENT	SYNGAS	H2SCO2SV	CO2SV
Temperatura	C	-20,59	-50	-38,8000	-19,1000	-20,9000
Presión	bar	34	44	33	33	33
Fracción molar						
H2		0,4607	0,00	0,6817	0,0023	0,0023
N2		0,0028	0,00	0,0041	0,000033	0,00003
CO		0,19009	0,00	0,2759	0,0033	0,0034
AR		0,0011	0,00	0,0016	0,00002	0,00002
CH4		0,0018	0,00	0,0025	0,000078	0,00008
CO2		0,34189	0,00	0,0342	0,2104	0,2065
H2S		0,00129	0,00	0,00	0,00203	0,0000002
CH4O		0,000289	1,00	0,00012	0,7781	0,7848

De la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** y **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, la información más importante que comparar son las tres últimas columnas. En general se obtienen unos resultados parecidos, pero algunos de los componentes salen del margen de error que nos da el artículo [17]. Por ello se realizaron nuevos modelos con pequeñas variaciones para los parámetros que se habían asumido. Lo primero que se varió es la cantidad de etapas de cada columna. Simplemente, al pasar de 2 a 3 etapas ya se vio un cambio favorable en los resultados. Para justificar este cambio, se buscó por modelos parecidos. En el artículo [18], que era mencionado en [17] como posible modelo pero que al comparar resultados era menos eficiente, decían que usaban mínimo columnas de 6 stages, con la primera y la última columna de limpieza con más. Con esta información se volvió a cambiar el número de etapas del modelo a 6 etapas para las columnas centrales y 10 para la primera y la última. Al hacer estos cambios, los resultados que indica el programa son mucho mejores, y todos los valores entran dentro de los márgenes dados por el artículo [17]. En la siguiente tabla se muestran los valores de las fracciones molares del syngas en el modelo que se ha creado en Aspen Plus y el del artículo.

El syngas 1 son los resultados del programa creado y el syngas 2 son los resultados del artículo.

*Tabla 21 - Fracción molar de los distintos componentes para el gas de salida modelo de Aspen Plus y el de Rectisol de [17].*

	SYNGAS 1	SYNGAS 2
H2	0,6807	0,6817
N2	0,0040	0,0041
CO	0,2726	0,2759
AR	0,0015	0,0016
CH4	0,0024	0,0025
CO2	0,0387	0,0342
H2S	0,00	0,00
CH4O	0,00008	0,00012

En la Tabla 21 se puede observar que se han obtenido muy buenos resultados. Ya que el 100% de H<sub>2</sub>S se ha limpiado. Una vez contrastados los resultados se dio como válido el modelo.

Como se ha comentado previamente este modelo es altamente eficaz a temperaturas muy bajas y presiones altas, esto puede encarecer el sistema. Sin embargo, al contrario que muchos otros modelos que se habían investigado, este modelo solo requiere de una fase, y el solvente que se usa en esta es regenerable. Por estos motivos el sistema sigue siendo económicamente rentable.

### 5.3. Resultados globales

Una vez terminados los modelos, se implementaron para el gas que se quería limpiar. En este trabajo se quiere estudiar la limpieza de los gases que se expulsan a la atmósfera en los altos hornos. Las condiciones de partida de este gas se obtienen de artículo [13]. En este artículo, también quieren limpiar este tipo de gases, pero usan otro método. Sin embargo, el método que usan no termina de limpiar del todo el gas, ya que al final terminan con una limpieza del 96.9% de azufre y de un 64.5% de nitrógeno. Por lo que se busca un mejor resultado.

Las concentraciones de partida del BFG según [13] son: 28%- 33% CO, 10%-18% CO<sub>2</sub>, 2%-7% H<sub>2</sub>O, 1%- 4% H<sub>2</sub>, 150–250 mg/m<sup>3</sup> COS, 50–100 mg/m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>S y 120 mg/m<sup>3</sup> de HCN. También indican que el flujo de gas a limpiar es de 2000 m<sup>3</sup>/h. Con estos nuevos parámetros también ha sido necesario cambiar la cantidad de catalizador.

En la primera fase del modelo, el catalizador de hidrólisis, se ha probado distintas temperaturas y presiones, dentro de los rangos en los que se había modelado. Con la composición real, se obtienen unos peores resultados en general, por lo que se ha tenido que trabajar a una temperatura de 220°C, y una presión de 20 bares para poder obtener la hidrólisis total de COS y HCN. Trabajando a 10 bar también se obtenían buenos resultados, con una conversión total del HCN, pero con una conversión del 99,21% de COS. Estos resultados también son muy buenos, pero como las siguientes fases del modelo se trabaja también a altas presiones y no hay una caída de presión significativa, se ha escogido la primera opción.

En la Tabla 22 se muestran las concentraciones de los distintos componentes al salir del catalizador y al salir del Rectisol.

Tabla 22 - Fracción molar de los distintos componentes para el gas de salida después del catalizador, y al terminar el sistema

	S2	SYNGAS
H <sub>2</sub>	0,064	0,269
CO	0,534	0,730
CO <sub>2</sub>	0,288	2,30E-07
H <sub>2</sub> O	0,112	0
COS	1,30E-07	0
H <sub>2</sub> S	2,60E-05	0
HCN	0	0
NH <sub>3</sub>	2,93E-05	0
CH <sub>4</sub> O	0	4,79E-05

Como se puede observar en la Tabla 22, al salir del catalizador se ha convertido todo el HCN y COS. En la siguiente columna se indica que al final del modelo se ha limpiado todo el H<sub>2</sub>S y el NH<sub>3</sub>, e incluso los restos de COS que quedaban. Aunque aún hay unos pequeños restos de los contaminantes la cantidad es ínfima, por lo que se pueden despreciar. Con estos resultados se comprueba que juntando los modelos se pueden obtener un sistema muy eficaz de limpieza de BFG.

## 6. Conclusiones

El cuidado y la limpieza de la atmósfera son de suma importancia. Para ello, es necesario estudiar e implementar distintos sistemas de limpieza de los gases que se expulsan a la atmósfera. Aunque existen diversos modelos que se están estudiando, el modelo desarrollado en este trabajo ha demostrado ser eficiente.

Aunque la limpieza de estos gases, o de otros similares, se lleva investigando desde hace un tiempo, la gran cantidad de posibles soluciones y las muchas variables hacen que, en muchas ocasiones, los artículos se centren en casos muy concretos que no se podían generalizar o que si se quisieran aplicar se necesitaría hacer un estudio nuevo.

Una de las principales ventajas con respecto a otros modelos es que se consigue una limpieza casi total del gas. En un futuro también se podría investigar si, realizando algún cambio en el sistema, se consiguen los mismos resultados, pero a temperaturas y presiones menos elevadas. Además, se ha conseguido que el sorbente con el que se trabaja sigue siendo regenerable al final del sistema. Algo que muchos otros sistemas de limpieza gases con características similares no consiguen.

El mayor problema que hay a la hora de juntar los dos modelos que se han elegido, es que se necesita un mínimo de proporción de  $[H_2O]$  para la hidrolisis de COS y HCN, pero el gas que entre al Rectisol, como explica el artículo [17], no puede contener mucho, ya que si no el proceso se vería dañado. Otra desventaja de este modelo es que en la primera etapa se trabaja con el gas caliente, y luego hay que enfriarlo mucho para entrar al Rectisol.

Sin embargo, este modelo tiene que ser más estudiado para saber de forma totalmente segura que es válido, ya que podría haber algún parámetro relevante que no se mencione en los artículos base. Además, también se podría hacer un estudio para optimizar este modelo y ver cuáles son los parámetros que obtienen mejores resultados.

En un futuro también se debería estudiar qué se puede hacer con los residuos generados que en el caso de este modelo son dos. Por un lado, está el  $H_2S$ . En los artículos [13], [17] se considera llevar el azufre limpiado a una planta de Claus, donde se convertiría en azufre elemental para ser reutilizado. Sin embargo, en estos estudios no tienen en cuenta que también hay otros contaminantes con  $NH_3$ , por lo que, aunque es una idea interesante habría que estudiar más a fondo su viabilidad.

Por otro lado, también se recupera  $CO_2$ . En [17] se propone comprimir el gas para obtener un líquido para luego almacenarlo bajo tierra. Aunque no se ha investido en profundidad, puede ser una opción viable.

## 7. Bibliografía

- [1] Q. B. Tran, T. Phenrat, and M. Lohitnavy, "Human continuous hydrogen cyanide inhalation predictor with a physiologically based pharmacokinetic (PBPK) model," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 27, no. 20, pp. 24650–24658, Jul. 2020, doi: 10.1007/s11356-019-06033-w.
- [2] R. J. Lewis and G. B. Copley, "Chronic low-level hydrogen sulfide exposure and potential effects on human health: A review of the epidemiological evidence," Feb. 01, 2015, *Informa Healthcare*. doi: 10.3109/10408444.2014.971943.
- [3] M. Kampa and E. Castanas, "Human health effects of air pollution," Jan. 2008. doi: 10.1016/j.envpol.2007.06.012.
- [4] S. J. Taubman and J. F. Kasting, "Carbonyl sulfide: No remedy for global warming," *Geophys Res Lett*, vol. 22, no. 7, pp. 803–805, 1995, doi: 10.1029/95GL00636.
- [5] S. Wang *et al.*, "Atmospheric ammonia and its impacts on regional air quality over the megacity of Shanghai, China," *Sci Rep*, vol. 5, Oct. 2015, doi: 10.1038/srep15842.
- [6] S. V. Krupa, "Effects of atmospheric ammonia (NH<sub>3</sub>) on terrestrial vegetation: A review," 2003, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/S0269-7491(02)00434-7.
- [7] "The-Sustainable-Development-Goals-Report-2023\_Spanish".
- [8] A. Argonul, O. O. Er, U. Kayahan, A. Unlu, and M. Ziypak, "Syngas cleaning for coal to methanol demo plant–H<sub>2</sub>S and COS removal," *Chem Eng Commun*, vol. 208, no. 7, pp. 950–964, 2021, doi: 10.1080/00986445.2020.1722653.
- [9] P. Li, G. Wang, Y. Dong, Y. Zhuo, and Y. Fan, "A Review on Desulfurization Technologies of Blast Furnace Gases," Jun. 01, 2022, *Springer Science and Business Media Deutschland GmbH*. doi: 10.1007/s40726-022-00212-z.
- [10] "202312011\_BFG cleaning report".
- [11] A. Pudi, M. Rezaei, V. Signorini, M. P. Andersson, M. G. Baschetti, and S. S. Mansouri, "Hydrogen sulfide capture and removal technologies: A comprehensive review of recent developments and emerging trends," Oct. 01, 2022, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.seppur.2022.121448.
- [12] D. A. Rahim *et al.*, "Review of high temperature H<sub>2</sub>S removal from syngas: Perspectives on downstream process integration," Jan. 01, 2023, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.cep.2022.109258.
- [13] Y. Lin *et al.*, "Pilot-scale testing on catalytic hydrolysis of carbonyl sulfur combined with absorption-oxidation of H<sub>2</sub>S for blast furnace gas purification," *J Environ Sci (China)*, vol. 151, pp. 360–372, May 2025, doi: 10.1016/j.jes.2024.03.027.
- [14] D. Chiche and J. M. Schweitzer, "Investigation of competitive COS and HCN hydrolysis reactions upon an industrial catalyst: Langmuir-Hinshelwood kinetics modeling," *Appl Catal B*, vol. 205, pp. 189–200, May 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.12.002.

- [15] S. Tong, I. G. Dalla Lana, and K. T. Chuang, "Kinetic Modelling of the Hydrolysis of Carbonyl Sulfide Catalyzed by Either Titania or Alumina."
- [16] E. Üresin, H. I. Saraç, A. Sarioğlu, Ş. Ay, and F. Akgün, "An experimental study for H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> removal via caustic scrubbing system," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 94, no. C, pp. 196–202, 2015, doi: 10.1016/j.psep.2014.06.013.
- [17] L. Sun and R. Smith, "Rectisol wash process simulation and analysis," *J Clean Prod*, vol. 39, pp. 321–328, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.jclepro.2012.05.049.
- [18] L. Z. , N. X. , Z. G. , Z. L. Sheng Yang, "Thermodynamic analysis of a semi-lean s.," 2021.
- [19] Alanazi, A., Ali, M., Bawazeer, S., Yekeen, N., & Hoteit, H. (2022). Evaluation of cubic, PC-SAFT, and GERG2008 equations of state for accurate calculations of thermophysical properties of hydrogen-blend mixtures. *Energy Reports*, 8, 13876–13899.
- [20] Aspen Technology, Inc. "Aspen Physical Property System, Physical Property Methods and Models" 2001.