



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 305 473**

51 Int. Cl.:
B01D 53/86 (2006.01)
C01B 3/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03739388 .1**
86 Fecha de presentación : **15.02.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1476246**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **17.11.2004**

54 Título: **Procedimiento para la eliminación selectiva de compuestos de azufre a partir de gas de síntesis.**

30 Prioridad: **18.02.2002 DK 2002 00243**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

73 Titular/es: **Haldor Topsoe A/S**
Nymollevej 55
2800 Lyngby, DK

72 Inventor/es: **Hansen, Jens-Henrik, Bak;**
Hammershoi, Birgitte y
Sigurdardottir, Inga, Dora

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

ES 2 305 473 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la eliminación selectiva de compuestos de azufre a partir de gas de síntesis.

5 Esta invención se refiere a un procedimiento para la eliminación selectiva de H_2S a partir de gas de síntesis que es rico en monóxido de carbono y que contiene además hidrógeno, dióxido de carbono y vapor de agua.

10 Eliminación selectiva se define como un proceso de eliminación que es básicamente neutro con respecto a los agentes reaccionantes contenidos en el gas de síntesis, es decir, los contenidos distintos de las impurezas, el vapor de agua y el gas inerte no cambian en ningún grado sustancial. Además, se debe evitar la formación de componentes que no están contenidos ya en el gas de síntesis. En la práctica, las reacciones secundarias se deben de suprimir por debajo de un nivel menor que niveles de 1000 ppm en volumen.

15 Todas las concentraciones dadas en la presente descripción son en volumen.

El H_2S y otros compuestos de azufre son venenosos para un amplio intervalo de catalizadores, por ejemplo catalizadores a base de níquel, hierro y cobre alimentados con el gas de síntesis y usados para la síntesis en la industria. Los catalizadores se desactivan al entrar en contacto con venenos de los catalizadores contenidos en el gas. Los compuestos de azufre forman compuestos estables sobre la superficie catalítica, y bloquean estos sitios activos.

20 Por lo tanto, la eliminación selectiva de azufre como se define anteriormente es industrialmente útil para la eliminación de compuestos de azufre aguas abajo de los reformadores que producen gas de síntesis a partir de hidrocarburos en plantas químicas.

25 Los ejemplos en los que es útil la eliminación selectiva aguas abajo de compuestos de azufre a partir de gas de síntesis incluyen la eliminación de H_2S y COS a partir de gas de síntesis generado en reformadores autotérmicos de alta temperatura. En un reformador autotérmico, el azufre puede ser aceptable en la alimentación de hidrocarburos, y todo el azufre en la alimentación se convertirá en H_2S y pequeñas cantidades de COS.

30 Puesto que los catalizadores en la sección de síntesis aguas abajo son susceptibles al envenenamiento por azufre, el azufre se debe de eliminar hasta un nivel bajo de ppb (<5 ppb). La eliminación del azufre se ha de obtener ya sea a la entrada en la sección de preparación del gas de síntesis aguas abajo del reformador, o como alternativa aguas abajo del reformador, en el caso de que la sección de preparación del gas de síntesis tolere el azufre.

35 Cuando se aplica la eliminación de los compuestos de azufre aguas abajo, el proceso de eliminación debe satisfacer ciertos requisitos en términos de selectividad. En general, no se desea cambiar la composición del gas de síntesis generado.

40 Especialmente, no se deben de formar componentes no contenidos ya en el gas de síntesis, puesto que estos interfieren en la reacción de síntesis y en la purificación del producto final.

Además, en general, una pérdida del contenido de monóxido de carbono en el gas de síntesis de más de 0,5% relativa sería, en la mayoría de los casos, inaceptable debido a la economía del proceso.

45 Además, para la mayoría de las síntesis, por ejemplo en la síntesis de Fischer-Tropsch y en la síntesis oxo-alcohólica, la relación de los componentes H_2/CO en el gas de síntesis es muy crítica, y de este modo un cambio en la composición debido a la eliminación de azufre es inaceptable.

50 En la práctica, cuando se pone en funcionamiento el proceso de eliminación, la eliminación selectiva de azufre requiere la reducción de la concentración de azufre por debajo de 5 ppb en el gas de síntesis tratado. El proceso de eliminación debe afectar sólo a las impurezas, vapor de agua y materia inerte, y no se debe de formar mediante el proceso más de alrededor de 1000 ppm de componentes ya contenidos en el gas.

55 El gas de síntesis generado en los reformadores comprende convencionalmente tanto cantidades sustanciales de monóxido de carbono, hidrógeno, dióxido de carbono, vapor de agua, diversos compuestos inertes e impurezas. En otras aplicaciones, el gas de síntesis se genera con niveles muy bajos de dióxido de carbono, tales como los gasificadores de carbón. Ciertamente, el gas de síntesis generado ya sea en los reformadores o en los gasificadores es rico en monóxido de carbono que contiene además hidrógeno, vapor de agua y más o menos dióxido de carbono.

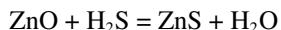
60 De este modo, el gas de síntesis que se va a tratar mediante eliminación selectiva de azufre es rico en monóxido de carbono y contiene además hidrógeno, dióxido de carbono y vapor de agua.

La presión típica de un gas de síntesis que sale del reformador, y en consecuencia el nivel de presión de interés de la eliminación selectiva de azufre, está en el intervalo de 15-80 bares.

65 El medio más usado convencionalmente para eliminar H_2S de una corriente de gas es hacer pasar el gas a través de un lecho de óxido de cinc a temperaturas elevadas, típicamente de 300-450°C. El uso de absorbentes de óxido de cinc

ES 2 305 473 T3

convencionales es inapropiado en la eliminación de H₂S de gases de síntesis húmeda que son ricos en monóxido de carbono. El vapor de agua disminuye la eficiencia de la eliminación de H₂S a través de la reacción de absorción:



En el gas de síntesis húmeda, el contenido de azufre supera así el límite de tolerancia de azufre de los catalizadores aguas abajo. Además, los absorbentes de ZnO son catalizadores activos en la reacción de desplazamiento del gas de agua en condiciones de funcionamiento habituales.

Otros absorbentes de H₂S habituales basados en níquel o cobre, capaces de reducir la concentración de H₂S hasta niveles mucho menores, provocan reacciones secundarias indeseadas como la formación de hidrocarburos, el desplazamiento del gas de agua y la síntesis de metanol.

El documento EP 243.052 describe aglomerados de cobre y cinc y/o metales de los Grupos IIIA, IVA, VA, VIA y VIIA en forma de óxidos, hidróxidos, carbonatos y/o carbonatos básicos, como absorbentes de azufre útiles en gas natural NLG o productos de refinería líquidos. Los fluidos a tratar están preferiblemente libres de gases reductores.

Se ha encontrado que los carbonatos básicos no reducidos no son útiles en la eliminación de azufre del gas de síntesis, debido a que los carbonatos básicos son reducidos por el gas de síntesis reductor a temperaturas tan bajas como 55°C. A 40°C, la reducción del absorbente no se produce, o transcurre de forma muy lenta; sin embargo, pequeñas perturbaciones operacionales conducirán a incrementos de temperatura que inician el proceso de reducción, dando como resultado un descontrol perjudicial de las temperaturas.

La patente US n° 4.521.387 se refiere a absorbentes de azufre en forma de un catalizador de Cu/ZnO, que se prepara mediante descomposición térmica de $\text{Cu}_x\text{Zn}_y(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$. El absorbente se emplea en la purificación a conciencia de gas de síntesis para la eliminación de, por ejemplo, H₂S y otras impurezas a una temperatura de 100°C.

En el documento EP 243.052 y en la patente US n° 4.521.387 no se habla sobre las reacciones secundarias indeseadas durante la eliminación de azufre del gas de síntesis mediante el uso de los absorbentes anteriores.

Además, la patente US n° 4.521.387 no describe ejemplos de desulfuración de gas de síntesis que contiene CO, H₂, vapor de agua y CO₂. El Ejemplo 3 de esta referencia describe la desulfuración a conciencia de un gas de síntesis que comprende CO y H₂, pero no vapor de agua ni CO₂.

Se sabe generalmente que el absorbente aplicado en la patente US n° 4.521.387 cataliza la producción de metanol predominantemente a través de la activación de CO₂.

La activación de CO₂ y CO para la síntesis del metanol son bastante independientes. Se encontró por primera vez por Rozovskii (Yu. B. Kagan *et al.*, Dokl. Akad. Nauk SSR, 221, 1093, (1975)), por medio de un método de dopaje isotópico, que el metanol se sintetiza a partir de CO₂, y no a partir de CO, sobre el catalizador de Cu como el presente. El experimento fue confirmado por Ken Waugh (G.C. Chinchin *et al.*, appl. Catal., 36, 1-65, (1988)).

Generalmente se sabe que el absorbente aplicado en la patente US n° 4.521.387 también cataliza la reacción de desplazamiento del gas de agua.

Las reacciones de la síntesis de metanol y de desplazamiento del gas de agua son catalizadas según los siguientes esquemas de reacción:



Se sabe que un catalizador de Cu/ZnO, si es activo en la reacción 1, también es activo en la reacción 2. De este modo, cualquier CO convertido en metanol se convierte mediante la reacción de desplazamiento 2.

Debido a la naturaleza exotérmica de las reacciones anteriores, la conversión en equilibrio disminuye al aumentar la temperatura, y de este modo cuanto menor es la temperatura de equilibrio mayor es la conversión en el equilibrio.

El que la catálisis, a través de los esquemas anteriores, tenga lugar o no en cualquier grado sustancial (conversión correspondiente a más de 1000 ppm de metanol) depende, aparte de la actividad catalítica, también del potencial termodinámico del gas de alimentación.

Más abajo se dan las concentraciones en el equilibrio de metanol y las conversiones de monóxido de carbono según los esquemas de reacción 1 y 2 para una serie de composiciones de gas de síntesis.

ES 2 305 473 T3

Composición de gas de síntesis A (composición de dióxido de carbono a partir del lavado de gas ácido como en el Ejemplo 2 de la patente US nº 4.521.387): 97,45% de CO₂, 0,1% de H₂ y 2,45% de H₂O. Presión = 3 bares.

Composición de gas de síntesis B (composición de gas de síntesis procedente de la oxidación parcial como en el Ejemplo 3 de la patente US nº 4.521.387): 48,5% de CO y 51,5% de H₂. Presión = 21 bares. Composición de gas de síntesis C (composición de gas de síntesis según nuestro Ejemplo 1): 49% de H₂, 20% de H₂O, 25% de CO, 5% de CO₂ y 1% de CH₄. Presión = 31 bares. Enfriada y separada a la temperatura de funcionamiento de la unidad de eliminación del azufre.

Composición de gas de síntesis D (composición de gas de síntesis según nuestro Ejemplo 4): 70,48% de H₂ (balance), 0,02% de H₂O, 16,3% de CO, 10,2% de CO₂, 3,0% de Ar. Presión = 21 bares.

Composición de gas de síntesis E (composición de gas de síntesis según nuestro Ejemplo 5, relación de vapor de agua/gas seco de 0,028): 70,53% de H₂, 14,1% de CO, 9,72% de CO₂, 2,92% de AR, 2,72% de H₂O. Presión = 21 bares.

TABLA 1

Potencial para las reacciones del metanol y de desplazamiento. Concentraciones en el equilibrio y conversiones				
Composición de gas de síntesis	Temperatura en el equilibrio [grado C]	Concentración de CH ₃ OH en el efluente, [%]	Conversión de CO en CH ₃ OH, [%]	Conversión de CO mediante desplazamiento solo, [%]
A	100	«0,01	÷, nada de CO en la alimentación	÷** nada de CO en la alimentación
B	100	0* nada de CO ₂ ni H ₂ O en la alimentación	0* nada de CO ₂ ni H ₂ O en la alimentación	0 nada de H ₂ O en la alimentación
C	40/100	78/58	99,9/99,8***	0,79/11
D	40/125	41/25	>99,9/>99,9** *	0,12/-0,05 baja cantidad de H ₂ O en la alimentación
E	100	25	99,9***	19
*) Las conversiones en el equilibrio hasta CH₃OH para el gas de síntesis B se calcula basándose en que la activación de CO no tiene lugar en el catalizador: 2H₂ + CO = CH₃OH, según muestra Rozovskii. **) El gas equilibrado contiene 11 ppm de CO, formado mediante desplazamiento inverso. La formación de 11 ppm está muy por debajo del límite crítico del nivel de formación de 1000 ppm de componentes no contenidos en el gas de alimentación. ***) El CO se convierte en metanol vía la reacción de desplazamiento del gas de agua a medida que el agua está presente en la alimentación.				

ES 2 305 473 T3

El gas de síntesis procedente de los reformadores aguas abajo contiene típicamente más de 5% de CO, al menos 1% de CO, y además contiene H₂ y CO₂ (y el gas de síntesis está saturado típicamente con vapor de agua a temperaturas por debajo de 100°C).

5 En el intervalo de presiones de 15-80 bares y a una temperatura de 15-100°C, el potencial termodinámico para la síntesis del metanol de un gas que contiene al menos 5% de CO, al menos 5% de H₂, al menos 0,5% de CO₂ y que contiene opcionalmente además agua en una concentración hasta la saturación a una temperatura de 100°C es mayor que 1000 ppm de metanol.

10 A mayor presión y/o menor temperatura, el potencial para la síntesis del metanol en la composición anterior aumenta.

Tal gas de síntesis se ha de desulfurar sobre un absorbente que no catalice la reacción del metanol en las condiciones de absorción.

15 El objeto general de esta invención es proporcionar un procedimiento mejorado para la eliminación selectiva de compuestos de azufre a partir de este gas de síntesis que es rico en monóxido de carbono y que contiene además tanto hidrógeno, dióxido de carbono y vapor de agua.

20 Se ha encontrado que un absorbente de Cu reducido/ZnO/Al₂O₃ elimina H₂S y COS hasta niveles por debajo de 5 ppb en tal gas de síntesis con una elevada capacidad de azufre. También se ha observado que la síntesis del metanol no se produce a 40°C o a 125°C, y que la conversión de CO a través de la reacción de desplazamiento del gas de agua no existe a 100°C o por debajo de esta temperatura.

25 Los absorbentes útiles comprenden compuestos de Cu/ZnO preparados mediante descomposición térmica del carbonato respectivo y de la activación subsiguiente con gas reductor (por ejemplo H₂/N₂) y composiciones de cobre sobre un portador de ZnO.

30 Según el objeto y observaciones anteriores, esta invención es un procedimiento para la eliminación selectiva de compuestos de azufre de un gas de síntesis que contiene al menos 5% de monóxido de carbono, al menos 5% de hidrógeno y al menos 0,5% de dióxido de carbono, y que contiene agua a una presión de al menos 15 bares, que comprende poner en contacto el gas de síntesis a una temperatura de contacto máxima por debajo de 100°C con un absorbente que comprende compuestos de Cu/ZnO, y que es activado con un gas reductor.

35 Una ventaja de los absorbentes a base de cobre reducido, en los que el cobre metálico es activo, es la capacidad para permanecer estables en el gas de síntesis rico en monóxido de carbono, incluso si se exponen a temperaturas más elevadas.

40 Además de la absorción de H₂S, los absorbentes a base de cobre reducido son absorbentes eficaces eliminando COS que se forma mediante reacciones secundarias,



en el absorbente o aguas arriba del absorbente en ciertas condiciones del proceso.

50 En una realización adicional de la invención, el absorbente es útil para eliminar el azufre que se añade al gas de síntesis para suprimir la formación de polvo metálico en plantas químicas como se describe con más detalle a continuación.

55 La corrosión por formación de polvo metálico es un fenómeno bien conocido en la industria química descrito en numerosas publicaciones. La corrosión por formación de polvo metálico implica la desintegración de metales y aleaciones en pequeñas partículas de metal, carburos metálicos, óxidos metálicos y carbono.

60 Un elemento clave de la formación de polvo metálico es la transferencia de carbono desde la fase gaseosa al metal o aleación.

La afinidad por la formación de carbono disminuye al aumentar las temperaturas. La temperatura por debajo de la cual se produce la afinidad por la precipitación del carbono se denomina la temperatura de Boudouard. Las temperaturas de Boudouard típicas están en el intervalo de hasta 1000°C.

65 El monóxido de carbono es la causa predominante de la corrosión por formación de polvo metálico, pero también se ha dado a conocer que los hidrocarburos provocan la formación de polvo metálico.

ES 2 305 473 T3

Por razones cinéticas, la formación de polvo metálico sólo transcurre significativamente a temperaturas por encima de un cierto nivel, típicamente más de 300°C.

De este modo, el fenómeno de la corrosión por formación de polvo metálico se observa predominantemente en el intervalo de temperaturas de 300°C a 1000°C.

Se sabe que la formación de polvo metálico se suprime por la presencia de H₂S en gas que contiene monóxido de carbono. Entre tanto, H₂S es venenoso para los catalizadores aguas abajo, y el contenido de H₂S del gas se debe de mantener a un nivel muy bajo de 20 ppb.

En un número de procesos industriales es posible usar H₂S como agente protector frente a la formación de polvo metálico, si los procesos aguas abajo aceptan compuestos de azufre, o si el gas de síntesis se hace pasar a través de una unidad de eliminación de CO₂, en la que también se elimina el H₂S. En este último caso, un fallo en el funcionamiento de la unidad de eliminación del CO₂ provocará una inactivación irreversible de los catalizadores aguas abajo, si son susceptibles al envenenamiento por azufre.

De este modo, en una realización específica de la presente invención el H₂S se añade al gas de síntesis aguas arriba del equipo que se somete a formación de polvo metálico, y posteriormente se elimina selectivamente aguas abajo del equipo.

En el caso de que la sección de preparación del gas de síntesis tolere el azufre, los contenidos naturales de azufre en la alimentación de hidrocarburos reformada no se eliminan, y opcionalmente se puede añadir H₂S suplementario en cualquier posición aguas arriba del equipo sometido a la formación de polvo metálico, para proporcionar la concentración de H₂S en el gas de síntesis que sea eficaz para la supresión de la formación de polvo metálico aguas abajo del reformador. Después, el H₂S se elimina selectivamente aguas abajo del equipo.

De este modo, en otro aspecto, la invención proporciona el uso del absorbente en la supresión de la formación de polvo metálico de aleaciones de hierro o níquel en contacto con gas de síntesis rico en monóxido de carbono a una temperatura de Boudouard por encima de 300°C, que contiene además tanto hidrógeno, dióxido de carbono y opcionalmente vapor de agua. De ese modo, se añade una cantidad de una fuente de H₂S al gas de síntesis aguas arriba de la superficie metálica que está en contacto con el gas, en una concentración que es suficiente para suprimir la formación de polvo metálico. Después, el compuesto de azufre se elimina selectivamente a una temperatura por debajo de 100°C aguas abajo de la superficie metálica.

La fuente de H₂S puede ser un gas que contiene H₂S u otro compuesto de azufre, que en las condiciones reales del proceso se descompondrá en H₂S, por ejemplo disulfuro de dimetilo.

Los ejemplos a continuación demuestran con más detalle realizaciones específicas de la invención.

Ejemplo 1

Se hace referencia a la Fig. 1. En esta realización específica de la invención, las aleaciones que contienen Fe y Ni, que están expuestas a gas de síntesis aguas abajo en un reformador autotérmico, se protegen frente a la formación de polvo metálico. El gas de síntesis producido en un reformador autotérmico es muy adecuado para la síntesis de combustible líquido sintético en una sección de síntesis de Fischer-Tropsch aguas abajo.

El gas de síntesis que sale de un reformador autotérmico (100) a 30 bares manométricos contiene, en porcentaje en volumen, aproximadamente H₂ 49, H₂O 20, CO 25, CO₂ 5 y CH₄ 1, correspondiente a una temperatura de Boudouard de aproximadamente 900°C. Potencialmente, la formación de polvo metálico se producirá sobre superficies de aleaciones de Fe/Ni entre 300°C y 900°C si no son protegidas.

Se añade CH₃SSCH₃ (110) al effluente del gas de síntesis procedente del reformador autotérmico. A la temperatura elevada prevalente, el CH₃SSCH₃ se descompondrá térmicamente y reaccionará con H₂ para dar H₂S. La cantidad de CH₃SSCH₃ añadido corresponde a aproximadamente 1 ppm de H₂S en volumen en la mezcla resultante (120).

La mezcla es conducida a través de una serie de operaciones de intercambio de calor, en las que, durante el enfriamiento, suministra calor a otros procesos o corrientes. La primera operación de intercambio de calor (130) es un reformador de intercambio de calor calentado por gas, que recibe calor de la mezcla, mientras que la mezcla se enfría desde 1050°C hasta aproximadamente 600°C. El effluente procedente del reformador (130) de intercambio de calor calentado por gas se puede añadir, en otro diseño, al gas de síntesis procedente del reformador autotérmico. La segunda operación de intercambio de calor (140) es una caldera para la producción de vapor de agua, que recibe calor de la mezcla, mientras que la mezcla se enfría desde 600°C hasta aproximadamente 300°C. Durante el enfriamiento de la mezcla en las operaciones (130) y (140) de intercambio de calor, las aleaciones que contienen Fe y Ni expuestas al gas de síntesis pasan más allá del intervalo de temperatura de 700-500°C, en el que se observa una importante formación de polvo metálico. El H₂S contenido en la mezcla protege al equipo de recuperación de calor frente a la formación de polvo metálico hasta una temperatura de 300°C, en la que ya no se produce la formación de polvo metálico por razones cinéticas. Bajo el límite cinético para la formación de polvo metálico, el equipo de recuperación de calor se protege mediante una temperatura de funcionamiento baja, y ya no es necesario el H₂S para este fin.

ES 2 305 473 T3

La tercera operación de intercambio de calor (150) es un precalentador de agua alimentado por una caldera, el cual recibe calor desde la mezcla, mientras que la mezcla se enfría desde 300°C hasta aproximadamente 100°C. Después de la operación de intercambio de calor (150), que lleva a la mezcla por debajo del punto de rocío del agua, se realiza (160) una primera separación del condensado del proceso. La cuarta operación de intercambio de calor (170) es un segundo precalentador de agua alimentado por la caldera, que recibe calor desde la mezcla, mientras que la mezcla se enfría desde 100°C hasta aproximadamente 40°C. Después de la operación de intercambio de calor (170), nuevamente se realiza (180) una separación del condensado del proceso. La salida del gas de síntesis saturado, de la última separación (180) del condensado del proceso, se lleva hasta condiciones por encima del punto de rocío del agua contenida en el gas de síntesis, en este ejemplo recalentando simplemente el gas de síntesis en las operaciones (190) y (200) de intercambio de calor. Este recalentamiento se debe de hacer en el caso de que el absorbente aguas abajo sea susceptible a la hidratación.

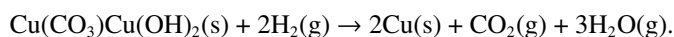
El gas de síntesis recalentado se introduce en un lecho de absorbente de azufre (210), eliminando el azufre hasta un nivel por debajo de 5 ppb, aceptable para la mayoría de las síntesis aguas abajo.

Ejemplo 2

Este Ejemplo no es un ejemplo de la presente invención. Ilustra la facilidad para reducir carbonatos básicos mixtos expuestos a un gas de síntesis típico.

Se cargaron 108 mg de carbonatos básicos mixtos en un reactor termogravimétrico. En tal reactor, se registró continuamente el peso de la muestra. El reactor funciona a presión atmosférica. La muestra se expuso a gas reductor con la composición en porcentaje en volumen de H₂ 66,6 (balance), H₂O 2,2, CO 18,4, CO₂ 9,8 y Ar 3,0, durante aproximadamente 6 días a 45°C. Después, la temperatura se elevó hasta 55°C, y el experimento se llevó a cabo durante otros aproximadamente 5 días.

La Fig. 2 muestra que, a 45°C, el peso de la muestra de carbonatos básicos mixtos es estable. Cualquier reducción de carbonatos básicos mixtos de cobre vendría acompañada por una pérdida de peso mediante la reacción:



Los carbonatos básicos mixtos no se reducen en el gas de síntesis a 45°C debido a que el peso de la muestra permanece estable.

En línea con lo anterior, se observa una reducción, como un peso que disminuye lentamente, cuando la temperatura se incrementa hasta 55°C.

Ejemplo Comparativo 3

Se realizó un ensayo sobre la desulfuración de un gas de síntesis en condiciones típicas de la salida de la separación del condensado del proceso. El ensayo se realizó sobre ZnO puro, más específicamente sobre el catalizador de tipo HTZ-3, disponible de Haldor Topsoe A/S, Dinamarca.

El ensayo se llevó a cabo en condiciones aceleradas, con una velocidad espacial de aproximadamente 10 veces mayor que una velocidad espacial industrial típica, y con una concentración de H₂S de aproximadamente 5 veces mayor que la que es necesaria para obtener una supresión pronunciada de la corrosión por formación de polvo metálico.

Las partículas del catalizador, en forma de cilindros de 4 mm, se cargaron en un reactor de flujo pistón con un diámetro interno de 5 mm. Después, las condiciones del ensayo fueron las siguientes:

temperatura	40°C
presión	20 bares manométricos
velocidad espacial	25.000 Nm ³ de gas/m ³ de catalizador/h

Composición del gas, en porcentaje en volumen, H₂ 70,48 (balance), H₂O 0,02 (aproximadamente), CO 16,3, CO₂ 10,2, Ar 3,00, H₂S 3,2 ppm en volumen, COS 70 ppb en volumen.

Los resultados del ensayo se muestran en la Fig. 3, en la que se da la concentración de H₂S y COS en la salida frente al tiempo en la corriente. El adelanto del azufre ya se observa después de alrededor de 50 horas de funcionamiento. De este modo, el óxido de cinc puro no es adecuado para este tipo de desulfuración.

ES 2 305 473 T3

Ejemplo 4

Este es un ejemplo de la presente invención, puesto que se ha usado un compuesto de Cu reducido/ZnO para la desulfuración de gas de síntesis rico en monóxido de carbono y que contiene además tanto hidrógeno, dióxido de carbono y vapor de agua, y puesto que el potencial para la síntesis del metanol es muchísimo mayor que 1000 ppm.

Se repitió el Ejemplo 3; sin embargo, se usó Cu reducido/ZnO/Al₂O₃ como absorbente en lugar de ZnO, más específicamente el catalizador de tipo ST-101 disponible de Haldor Topsoe A/S, Dinamarca. El ST-101 se redujo antes del ensayo.

Los resultados del ensayo se muestran en la Fig. 4, en la que se da la concentración de H₂S y COS en la salida frente al tiempo en la corriente. Para Cu/ZnO/Al₂O₃, la desulfuración hasta el nivel bajo de ppb requerido (5 ppb) se obtiene durante alrededor de 200 horas, momento en el que se observa un avance de COS. La síntesis de metanol también estuvo ausente durante el ensayo de tiempo corto a 125°C después de 66 horas de funcionamiento. Cuando el ensayo se terminó después de 300 horas, el H₂S estaba aún por debajo del límite de detección de 5 ppb. El experimento se realizó, según se mencionó anteriormente, con 10 veces la velocidad espacial normal, y 5 veces el nivel de H₂S requerido. Por lo tanto, un tiempo estimado de funcionamiento para una aplicación industrial será al menos 50 veces el tiempo de ejecución experimental. De este modo, 200 horas de desulfuración por debajo del límite de detección de COS y H₂S corresponden a 10000 horas de funcionamiento industrial por debajo del límite de detección, lo que hace el proceso industrialmente útil.

La formación de COS se puede explicar porque el H₂S absorbido se convierte mediante el monóxido de carbono en el gas de alimentación en COS e hidrógeno.

Ejemplo 5

Este Ejemplo se refiere a si el compuesto de Cu reducido/ZnO cataliza la reacción de desplazamiento del gas de agua a las temperaturas de desulfuración. Se sabe que los compuestos de Cu/ZnO son excelentes catalizadores del desplazamiento del gas de agua. Por lo tanto, es importante para la presente invención establecer cuán baja debería de ser la temperatura de desulfuración a fin de limitar hasta niveles insignificantes la conversión de CO a través de la reacción de desplazamiento del gas de agua.

La conversión de CO, a través de la reacción de desplazamiento del gas de agua, es posible debido a que el gas de síntesis a desulfurar a menudo está saturado con agua, y debido a que la afinidad termodinámica por el desplazamiento del gas de agua, que es una reacción exotérmica, es grande a bajas temperaturas.

Considerando las condiciones del Ejemplo 1, el gas de síntesis que abandona el primer separador de agua a 100°C contendrá aproximadamente 3% en volumen de agua. Por lo tanto, la reacción de desplazamiento del gas de agua, en caso de que fuese catalizada por el absorbente de azufre, podría conducir a una gran pérdida de CO del gas de síntesis.

El ensayo sobre la reacción de desplazamiento del gas de agua se realizó en un absorbente de Cu/ZnO/Al₂O₃, más específicamente el catalizador ST-101 disponible de Haldor Topsoe A/S, Dinamarca. Se cargaron partículas de catalizador, en forma de cilindros de aproximadamente 4 mm, en un reactor de flujo pistón, con un diámetro interno de aproximadamente 5 mm. El catalizador se redujo, y después las condiciones de ensayo fueron las siguientes:

temperatura	148, 125 y 110°C
presión	20 bares manométricos
velocidad espacial	5400-8500 Nm ³ /m ³ de catalizador/h

Composición de gas seco, porcentaje en volumen: H₂ 72,50 (balance), CO 14,5, CO₂ 10,0, Ar 3,0.

Relación de vapor de agua a gas seco, volumen a volumen: 0,028-0,090.

A 148°C y 125°C se observó una conversión significativa de CO a través de la reacción de desplazamiento del gas de agua. A 110°C ya no se pudo observar más la conversión.

Extrapolando los resultados de ensayo se muestra que, a 100°C y a una velocidad espacial industrial típica de 2500 Nm³/m³ de catalizador/h, la conversión de CO será sólo una fracción de uno por mil. En otras palabras, y para los fines prácticos, el absorbente de Cu/ZnO/Al₂O₃ no cataliza la reacción de desplazamiento del gas de agua a 100°C o por debajo de ella.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la eliminación selectiva de compuestos de azufre a partir de gas de síntesis que contiene al menos 5% de monóxido de carbono, al menos 5% de hidrógeno y al menos 0,5% de dióxido de carbono, y que contiene agua, a una presión de al menos 15 bares, que comprende poner en contacto el gas de síntesis a una temperatura máxima de contacto por debajo de 100°C con un absorbente que comprende compuestos de Cu/ZnO y activado con un gas reductor.

2. Procedimiento de la reivindicación 1, en el que los compuestos de azufre comprenden H₂S y COS.

3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gas de síntesis contiene H₂S en una cantidad eficaz para la supresión de la formación de polvo metálico de metales en contacto con el gas de síntesis dentro de un intervalo de temperaturas entre 300°C y la temperatura de Boudouard del gas de síntesis.

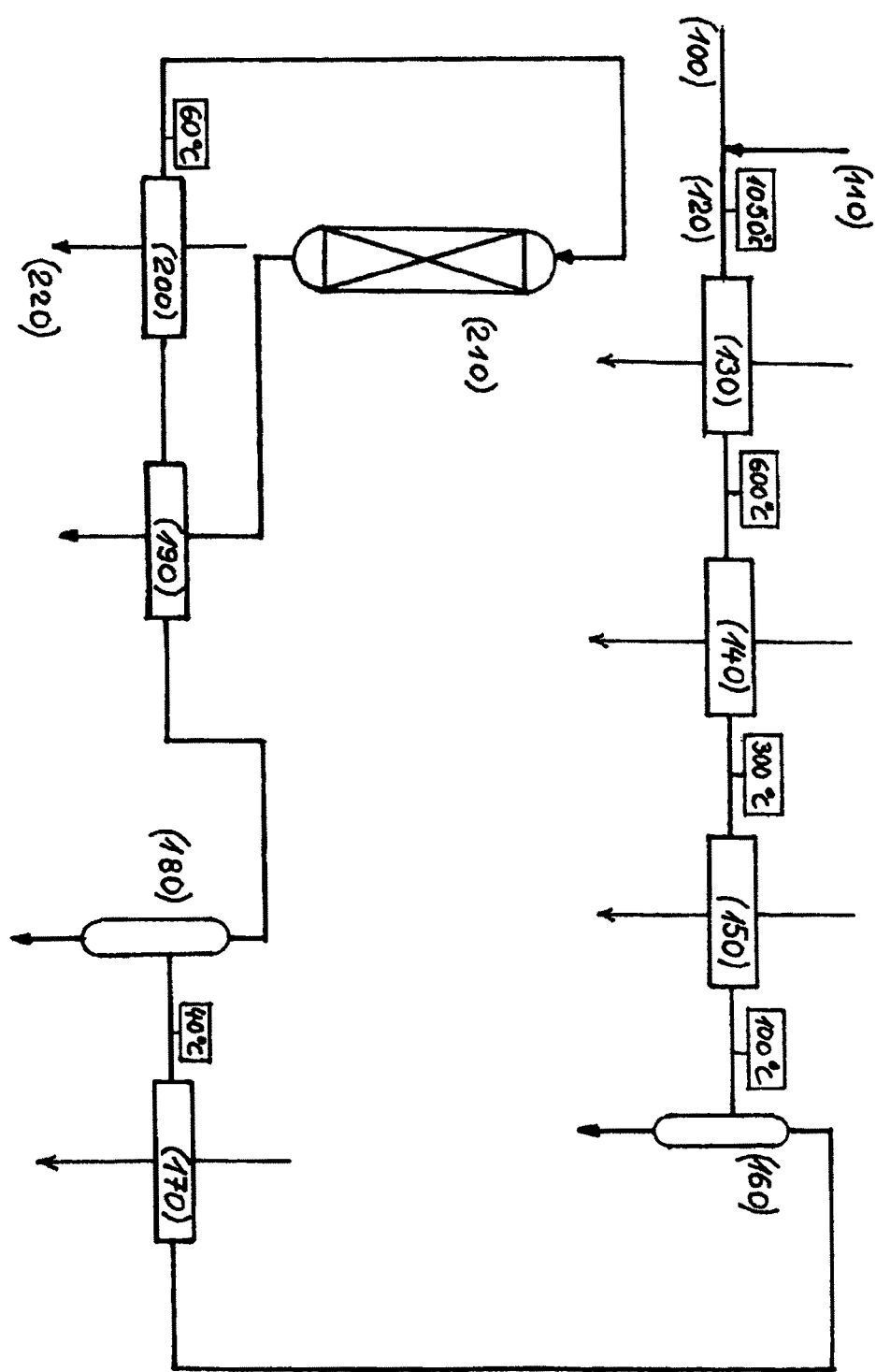
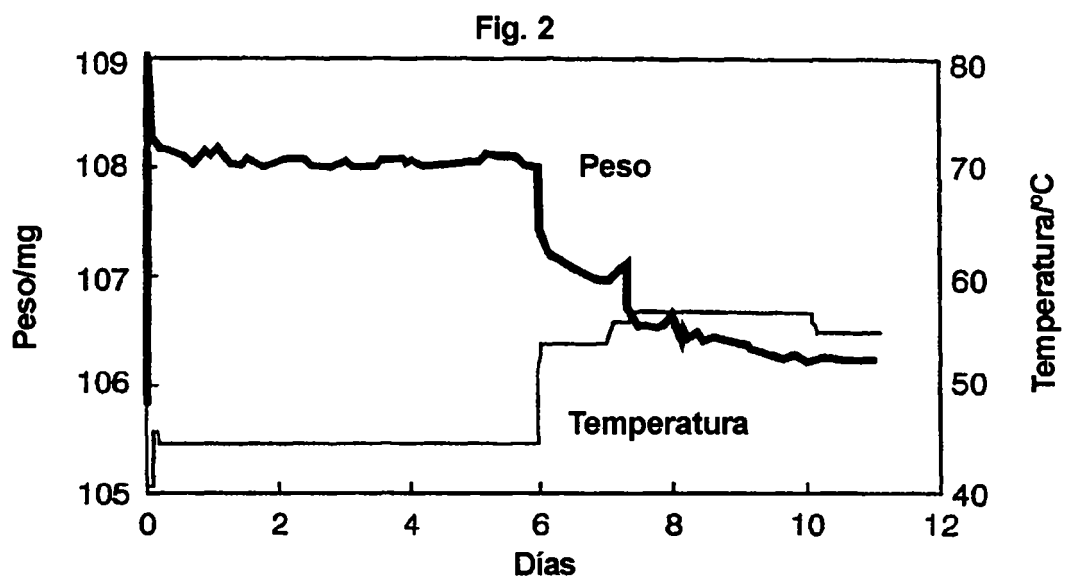


Fig. 1



Reducción programada de la temperatura de carbonatos básicos mixtos

Fig. 3

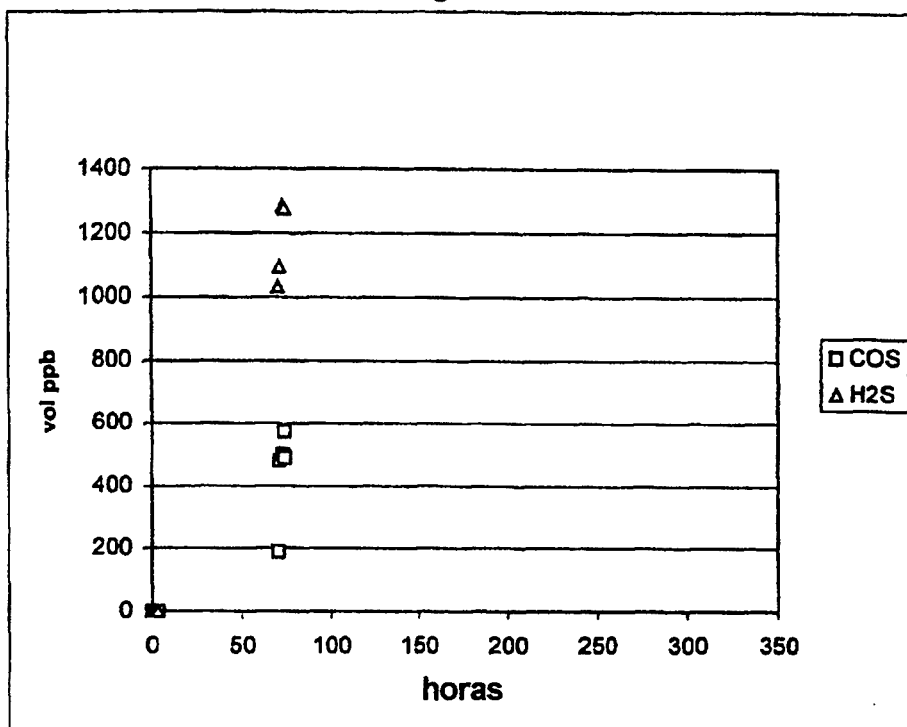
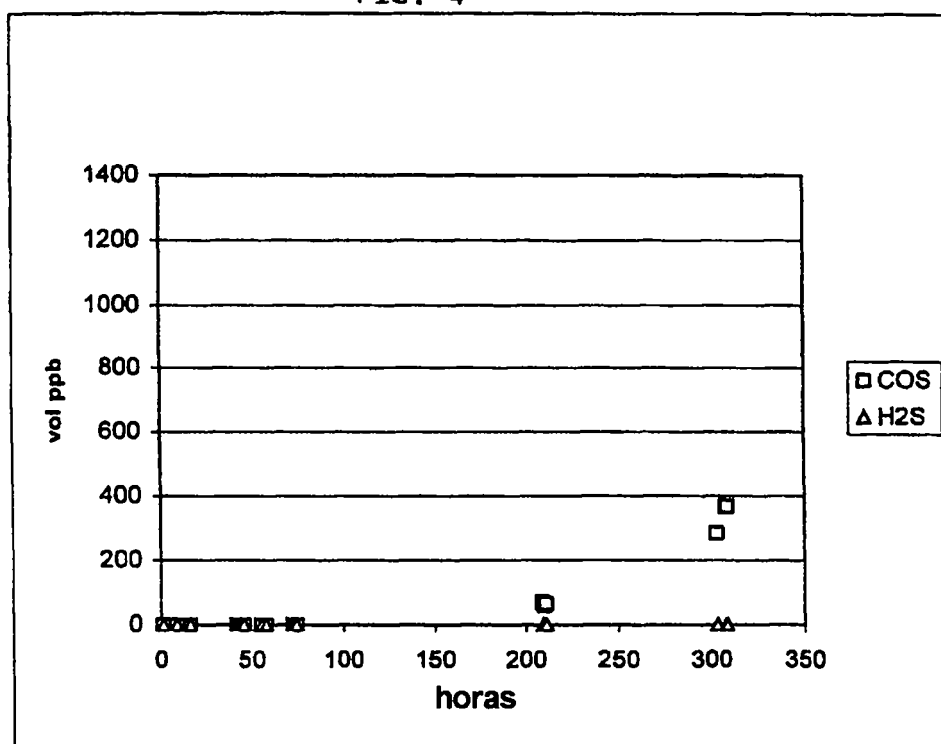


FIG. 4



Absorción de azufre a 40°C y 21 bares
sobre Cu/ZnO/Al₂O₃