

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 173**

51 Int. Cl.:
C10G 2/00 (2006.01)
C01B 3/12 (2006.01)
C10J 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09765475 .0**
96 Fecha de presentación: **07.05.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2294162**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.03.2011**

54 Título: **Procedimiento para realizar una síntesis de Fischer-Tropsch**

30 Prioridad:
28.05.2008 DE 102008025577

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.06.2012

73 Titular/es:
**ThyssenKrupp Uhde GmbH
Friedrich-Uhde-Strasse 15
44141 Dortmund , DE**

72 Inventor/es:
MENZEL, Johannes

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 382 173 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para realizar una síntesis de Fischer-Tropsch

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para realizar una síntesis de Fischer-Tropsch y a una correspondiente instalación.

10 El procedimiento de la síntesis de Fischer-Tropsch (FTS- siglas en alemán), utilizado para la formación de hidrocarburos, es conocido desde hace muchas décadas y se describe ampliamente, por ejemplo, en ULLMANN'S Encyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, 14, 329 y siguientes, editorial Chemie, Weinheim (1977). En el caso de este procedimiento, gas bruto, que la mayoría de las veces se trata de gas de síntesis de la gasificación del carbón, el cual se compone, después de la oxidación parcial de carbón de coque, predominantemente de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂), es hecho reaccionar mediante catálisis heterogénea para formar hidrocarburos líquidos. Junto a un gas residual de la FTS remanente se forman, como productos líquidos, en particular compuestos alifáticos y olefinas. Ante el antecedente de que en los últimos años han aumentado constantemente los costes de productos refinados de aceite crudo, el procedimiento de la FTS ha adquirido de nuevo importancia.

15 En instalaciones puestas en práctica hoy en día, las cuales disponen de una unidad de síntesis de Fischer-Tropsch (unidad FTS), se ha de aspirar, en el caso de utilizar catalizadores predominantemente con contenido en hierro, en el reactor de la unidad FTS, a una composición del gas con una relación molar H₂ : CO de aproximadamente 2 :1 en relación con un rendimiento óptimo. Para el aprovechamiento mejorado de los componentes CO y H₂ contenidos en el gas de partida, se comprime una parte del gas producto de FTS y se devuelve a la corriente de gas de partida. La relación de retorno se elige en este caso de manera que se hace recircular hasta la cantidad doble del gas de partida. La relación de retorno viene delimitada por la circunstancia de que mediante el retorno repetido se aumenta sucesivamente la proporción de gases inertes tales como nitrógeno, argón y dióxido de carbono (CO₂), con lo que no es razonable desde un punto de vista de la rentabilidad un retorno adicional. En particular, la proporción de CO₂ aumenta de manera sobreproporcional en el gas del proceso, dado que en la síntesis de Fischer-Tropsch se hace reaccionar una parte del CO empleado para dar CO₂. Esto delimita el rendimiento del gas bruto empleado a relaciones de retorno menores que 2,5, en donde el gas residual remanente, que sigue conteniendo todavía CO y H₂, es retirado del proceso.

20 La relación molar H₂ : CO de un gas de síntesis obtenido de la gasificación del carbón asciende a aproximadamente a 1 : 3 y, por consiguiente, no es en principio adecuada para una aportación directa a un reactor de síntesis de Fischer-Tropsch. En los conceptos actuales de las instalaciones, se prepara por lo tanto una corriente parcial del gas bruto antes de la aportación a la unidad de FTS, consistiendo el tratamiento previo del gas del proceso esencialmente en una etapa de desulfuración y en una etapa de conversión de CO. En este caso, se diferencia entre conversión con contenido en azufre (desplazamiento agrio) y conversión desulfurada (desplazamiento dulce). En ambos casos, la relación molar de H₂ : CO en el gas del proceso se adapta de manera que partes del CO contenido reaccionan con vapor de agua para formar H₂ y CO₂.

25 Dado que en el procedimiento resulta una demanda de energía relativamente elevada, entre otros debido a la potencia necesaria del compresor, para la mejora del equilibrio energético se aporta habitualmente una corriente parcial del gas residual de la FTS a una etapa de recuperación de energía. En este caso, mediante una o varias turbinas de gas, en combinación con uno o varios generadores, se genera energía eléctrica que se pone de nuevo a disposición de la instalación en funcionamiento.

30 Con estos antecedentes, la invención se propone indicar un procedimiento con el que se pueda mejorar el rendimiento del gas empleado procedente de la gasificación del carbón, sin que la complejidad de aparatos sea esencialmente mayor que la requerida por el estado conocido de la técnica. Objeto de la invención y la solución de este problema es un procedimiento según la reivindicación 1. En el caso del procedimiento de acuerdo con la invención, un gas bruto que contiene CO y H₂ procedente de una gasificación del carbón se desulfura y, a continuación, se aporta directamente como gas de partida a una unidad de síntesis de Fischer-Tropsch, en la que se forman hidrocarburos mediante reacciones catalíticas a base de óxidos de carbono e hidrógeno. Los hidrocarburos son separados en forma de productos líquidos. Se comprime una corriente de gas con contenido en CO y CO₂ que abandona la unidad de síntesis FTS y se aporta a una etapa de conversión, en la que CO se transforma con vapor de agua en H₂ y CO₂. El gas que abandona la etapa de conversión es devuelto a la unidad de síntesis de Fischer-Tropsch en forma de un gas rico en H₂ junto con el gas de partida desulfurado después de un tratamiento del gas en el que se separan CO₂ y/u otros componentes, excepto H₂. En este caso, se manifiesta ventajoso el que mediante la aportación directa del gas bruto desulfurado sea menor la complejidad para la desulfuración, dado que sólo se ha de desulfurar gas que no se ha convertido. Además, el contenido en CO del gas del proceso a la entrada en la etapa de conversión es, condicionado por el procedimiento, inferior a 20%. Por lo tanto, es suficiente equipar a la etapa de conversión con sólo un reactor. En el caso de procedimientos habituales, la proporción de CO a la entrada en la

etapa de conversión es mayor que 50%, de modo que allí son necesarios para la conversión un segundo reactor así como un intercambiador de calor.

5 Si la porción de hidrógeno que se encuentra en el gas devuelto no es suficiente para el ajuste deseado de la composición del gas de partida para la síntesis de Fischer-Tropsch, se bifurca según la reivindicación 1 una corriente parcial del gas de partida desulfurado y se aporta delante del compresor a la corriente de gas conducida en circuito. De este modo, se puede aumentar la proporción de H_2 en la corriente de gas que es aportada al reactor de la FTS.

10 En esta corriente de gas se ajusta una relación molar H_2 : CO de al menos 1,5 : 1. Se prefiere una relación de 2 : 1 en relación con el rendimiento de producto de la FTS.

15 Para el tratamiento del gas se ofrecen diferentes procedimientos para la separación de CO_2 del gas retornado. El tratamiento del gas de la corriente de gas que abandona la etapa de conversión puede consistir en un lavado de gases. Este modo de proceder de acuerdo con la invención posibilita un rendimiento en gas bruto más elevado, dado que el CO_2 generado en la unidad de FTS es eliminado casi por completo del gas de reciclaje de FTS, con lo que se reduce la corriente de gas del circuito. Esto permite, con respecto a conceptos del proceso anteriores, un mayor enriquecimiento en componentes de gas inerte en el gas del proceso, lo cual conduce entonces a que las concentraciones de CO y H_2 en el gas residual a retirar procedente de la síntesis de Fischer-Tropsch sean claramente inferiores que en el caso de los conceptos anteriores.

20 En otra variante del procedimiento se prevé que de la corriente de gas que abandona la unidad de síntesis sea retirada una corriente parcial, con el fin de evitar que se acumulen demasiados hidrocarburos ligeros y componentes de gas inerte. La corriente parcial retirada se aporta a una turbina de gas para la recuperación de energía.

25 Mediante la disposición de acuerdo con la invención de las etapas de procedimiento, en el caso de la misma cantidad de la corriente de gas de partida, se aumenta el rendimiento de producto de FTS en el reactor, o en el caso de un rendimiento igual del producto de la FTS, se puede reducir la dimensión del reactor de FTS, lo cual conduce, al fin y al cabo, a una reducción de los costes. El menor dimensionamiento del reactor conduce también a una menor corriente de gas de reciclaje así como a un compresor menor.

30 Una ejecución alternativa del procedimiento de acuerdo con la invención consiste en que para el tratamiento del gas de la corriente de gas que abandona la etapa de conversión se utiliza un adsorción por cambio de presión, resultando en el lado de presión esencialmente hidrógeno puro, con lo cual es despreciable el enriquecimiento de componentes indeseados y, por lo tanto, no es necesaria ninguna corriente de expulsión adicional. El hidrógeno así obtenido, casi puro, se mezcla con el gas de partida y se devuelve a la unidad de síntesis. Además, en este caso resulta, a un menor nivel de presión, una mezcla de gases que se utiliza para la generación de vapor en una caldera de recuperación. El vapor, así generado, se aporta a una turbina de vapor para la recuperación de energía. De esta manera, se renuncia, junto al costoso lavado de gases, al empleo de una o varias turbinas de gas costosas tal como encuentran aplicación en conceptos de procedimiento habituales. La generación de energía eléctrica con una turbina de vapor, que está antepuesta a una caldera de recuperación y a un generador de vapor, tiene la ventaja adicional de que en el caso de un fallo de la gasificación del carbón se podría garantizar el abastecimiento de energía eléctrica mediante la etapa de recuperación de energía mediante el empleo de un combustible alternativo con elevada disponibilidad. Además de ello, en esta variante del procedimiento sin precipitación directa de gas residual de la FTS, se renuncia a una pequeña instalación de adsorción por cambio de presión para la generación de H_2 , requerida en el caso de conceptos de procedimiento habituales, para la hidrogenación de los productos pesados de Fischer-Tropsch. Además, puede estar previsto que se comprima la corriente de gas que abandona la adsorción por cambio de presión y que se aporte a continuación a una turbina de gas.

50 Además, es objeto de la invención una instalación para realizar una síntesis de Fischer-Tropsch. A su estructura fundamental pertenece una unidad de síntesis de Fischer-Tropsch que comprende un reactor de síntesis de Fischer-Tropsch, una separación de producto líquido así como una unidad de recuperación de productos finales pesados (Heavy-End-Recovery). A la estructura de la instalación de acuerdo con la invención pertenece, además, un dispositivo antepuesto para la desulfuración de un gas bruto, generado mediante gasificación del carbón y con contenido en CO y H_2 , y un dispositivo de retorno para el retorno de una corriente de gas que abandona la unidad de síntesis de Fischer-Tropsch al gas de partida desulfurado y aportado a la unidad de síntesis de Fischer-Tropsch. El dispositivo de retorno presenta para el retorno de la corriente de gas un compresor, un convertidor accionado con vapor de agua para la transformación de CO en H_2 y CO_2 , así como un dispositivo para la separación de CO_2 a partir de la corriente de gas conducida en circuito.

60 En la instalación de acuerdo con la invención, el dispositivo para el retorno de la corriente de gas está unido, a través de una tubería de desviación, con una tubería que conduce el gas de partida desulfurado, estando la tubería de desviación conectada al dispositivo de retorno en la dirección de flujo delante del compresor. Por ejemplo, al poner

en funcionamiento la instalación permite conducir una pequeña corriente parcial procedente del gas bruto desulfurado directamente a la etapa de conversión hasta que esté presente suficiente gas producto de la FTS.

5 Conforme a otra ejecución de la instalación de acuerdo con la invención está previsto que el dispositivo para la separación de CO₂ presente un lavador de gases, pudiendo ponerse en funcionamiento el lavador de gases a elección con un disolvente físico. En una realización preferida de la instalación, el dispositivo para la separación de CO₂ presenta un adsorbedor accionado alternativamente para la adsorción por cambio de presión. En este caso, puede estar previsto que la adsorción por cambio de presión esté antepuesta a un lavado de gases, con lo que se

10 posibilita una separación de CO₂ para el secuestro de CO₂.
En lo que sigue se explica la invención con ayuda de únicamente un dibujo que representa un ejemplo de realización. Las figuras muestran, esquemáticamente:

15 Fig. 1, un esquema del procedimiento con un lavado de CO₂,

Fig. 2, un esquema del procedimiento con un adsorbedor para una adsorción por cambio de presión.

20 Al procedimiento de acuerdo con la invención, el cual está representado esquemáticamente en el dibujo, pertenece básicamente el que un gas bruto con contenido en CO y H₂, procedente de una gasificación de carbón 1 en un dispositivo para la desulfuración 2 sea primeramente desulfurado y, a continuación, aportado como gas de partida con una relación de H₂ : CO de al menos 1,5 : 1 a una unidad de síntesis de Fischer-Tropsch 3, en la que se forman hidrocarburos mediante reacciones catalíticas, los cuales son separados en forma de productos líquidos 4. La corriente de gas con contenido en CO y CO₂ que abandona la unidad de síntesis de Fischer-Tropsch 3 se comprime en un compresor 5 y, acto seguido, se aporta a un convertidor 6 en el que CO con vapor de agua se transforma

25 según un procedimiento de desplazamiento dulce en H₂ y CO₂. Desde allí, la corriente de gas es aportada a un tratamiento del gas, en la que se separa CO₂. Del tratamiento del gas, el gas del proceso rico en H₂ es devuelto, junto con el gas de partida desulfurado, a la unidad de síntesis de Fischer-Tropsch 3. Además, en el procedimiento de acuerdo con la invención representado en el dibujo, una corriente parcial del gas de partida desulfurado se deriva mediante una tubería de desviación 8 equipada con una válvula 7 y se aporta delante del compresor 5 a la corriente de gas conducida en circuito.

30 En el procedimiento representado esquemáticamente en la Fig. 1, el tratamiento del gas de la corriente de gas que abandona la etapa de conversión consiste en un lavador de gases 9. El CO₂ se retira del proceso en forma de gas de escape 10. A partir de la corriente de gas que abandona la unidad de síntesis de Fischer-Tropsch 3 se retira una corriente parcial y se aporta para la recuperación de energía a una turbina de gas 11 que está conectada a un módulo generador 12. A esta turbina de gas puede estar antepuesta, en una variante de la instalación, también una unidad de recuperación de productos finales pesados. El gas remanente en la recuperación de energía se retira en forma de gas de escape del proceso 13.

40 Del procedimiento representado en la Fig. 2 se puede deducir que el tratamiento del gas de la corriente de gas que abandona la etapa de conversión 6 se compone de una adsorción por cambio de presión, resultando esencialmente hidrógeno puro en el lado de presión de un adsorbedor 14, el cual es mezclado con el gas de partida y es devuelto a la unidad de síntesis de Fischer-Tropsch 3. En este caso, resulta además a un menor nivel de presión una mezcla de gases que se utiliza para la generación de vapor en una caldera de recuperación con la que se acciona una turbina de vapor para la generación de energía eléctrica que está conectada a un módulo generador 12. El gas de escape del proceso 13 se evacua de la etapa de recuperación de energía.

45

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para realizar una síntesis de Fischer-Tropsch, en el que un gas bruto que contiene CO y H₂ procedente de una gasificación de carbón se desulfura y, a continuación, se aporta como gas de partida a una unidad de síntesis de Fischer-Tropsch (3) en la que se forman hidrocarburos mediante reacciones catalíticas a base de óxidos de carbono e hidrógeno, en que los hidrocarburos son separados en forma de productos líquidos (4), en que se comprime una corriente de gas con contenido en CO y CO₂ que abandona la unidad de síntesis de Fischer-Tropsch (3) y se aporta a una etapa de conversión (6), en la que CO se transforma con vapor de agua en H₂ y CO₂, y en que el gas que abandona la etapa de conversión (6) es devuelto a la unidad de síntesis de Fischer-Tropsch (3) en forma de un gas rico en H₂ junto con el gas de partida desulfurado después de un tratamiento del gas (9, 14) en el que se separan CO₂ y/u otros componentes, excepto H₂, caracterizado porque se desvía una corriente parcial (8) del gas de partida desulfurado y se aporta delante del compresor (5) a la corriente de gas conducida en circuito.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la corriente de gas que es aportada a la unidad de síntesis de Fischer-Tropsch (3) se ajusta una relación molar H₂ : CO de al menos 1,5 : 1.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el tratamiento de gas de la corriente de gas que abandona la etapa de conversión se compone de un lavado de gases (9).
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque a partir de la corriente de gas que abandona la unidad de síntesis de Fischer-Tropsch (3) se retira una corriente parcial y se aporta a una turbina de gas (11) para la recuperación de energía.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque para el tratamiento de gas de la corriente de gas que abandona la etapa de conversión se utiliza una adsorción por cambio de presión (14), en donde en el lado de presión resulta esencialmente hidrógeno puro que es mezclado con el gas de partida y es devuelto a la unidad de síntesis de Fischer-Tropsch (3), y en donde, además, resulta una mezcla de gases a un menor nivel de presión que es aprovechada para la generación de vapor en una caldera de recuperación.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la corriente de gas que abandona la adsorción por cambio de presión (14) se comprime y a continuación se aporta a una turbina de gas (11).
- 7.- Instalación para llevar a cabo el procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, con una unidad de síntesis de Fischer-Tropsch (3) que comprende un reactor de síntesis de Fischer-Tropsch y una separación de producto líquido, un dispositivo antepuesto para la desulfuración (2) de un gas bruto, generado mediante gasificación de carbón (1) y con contenido en CO y H₂, un dispositivo de retorno para el retorno de una corriente de gas que abandona la unidad de síntesis de Fischer-Tropsch (3) al gas de partida desulfurado y aportado a la unidad de síntesis de Fischer-Tropsch (3), en donde el dispositivo de retorno presenta para el retorno de la corriente de gas un compresor (5), un convertidor (6) accionado con vapor de agua para la transformación de CO en H₂ y CO₂, así como un dispositivo (9, 14) para la separación de CO₂ a partir de la corriente de gas conducida en circuito, caracterizada porque el dispositivo para el retorno de la corriente de gas está unido, a través de una tubería de desviación (8), con una tubería que conduce el gas de partida desulfurado, estando la tubería de desviación (8) conectada al dispositivo de retorno en la dirección de flujo delante del compresor (5).
- 8.- Instalación según la reivindicación 7, caracterizada porque el dispositivo para la separación de CO₂ presenta un lavador de gases (9).
- 9.- Instalación según la reivindicación 8, caracterizada porque el lavador de gases (9) es hecho funcionar con un disolvente físico.
- 10.- Instalación según una de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizada porque el dispositivo para la separación de CO₂ presenta un adsorbedor (14) accionado alternativamente para la adsorción por cambio de presión.
- 11.- Instalación según la reivindicación 10, caracterizada porque a la adsorción por cambio de presión está antepuesto un lavador de gases, con lo que es posible una separación de CO₂ para el secuestro de CO₂.

Fig. 1



