

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 500**

51 Int. Cl.:

C01B 3/24 (2006.01)
C01B 17/04 (2006.01)
C01B 17/16 (2006.01)
C01B 31/20 (2006.01)
C10J 3/00 (2006.01)
C10K 1/00 (2006.01)
C10K 1/08 (2006.01)
F02C 3/00 (2006.01)
C01B 3/52 (2006.01)
C10L 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.09.1998 E 98944845 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2012 EP 0964829**

54 Título: **Eliminación de gases ácidos en un sistema de generación de energía por gasificación con producción de hidrógeno**

30 Prioridad:

12.09.1997 US 58748 P
10.09.1998 US 150846

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.03.2013

73 Titular/es:

TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION
(100.0%)
2000 WESTCHESTER AVENUE
WHITE PLAINS, NEW YORK 10650, US

72 Inventor/es:

JAHNKE, FREDERICK, C. y
VOLK, WILLIAM, P.

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 397 500 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

Eliminación de gases ácidos en un sistema de generación de energía por gasificación con producción de hidrógeno

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a sistemas de generación de energía por gasificación en los que se oxida parcialmente un combustible hidrocarbonado en un gasificador, produciendo un gas de síntesis o singás que puede usarse como combustible en una turbina de combustión para producir energía, y más específicamente, a un procedimiento para la eliminación selectiva de H₂S y COS del singás manteniendo los valores asociados a CO₂ y otros gases para la producción de energía. Se refiere también a un procedimiento para eliminar el CO₂ del contenido de hidrógeno del singás.

2. Descripción de la técnica anterior

15 Se eliminan generalmente H₂S y COS del singás producido mediante la oxidación parcial de un combustible hidrocarbonado antes de quemar el singás como gas combustible a alta presión en una turbina de combustión para accionar un generador y producir energía. Una técnica utiliza la absorción física o química con un disolvente líquido, como se da a conocer en la patente de EE.UU. n° 5.345.756 de Jahnke *et al.* En el procedimiento de eliminación de H₂S y COS del singás, se eliminan indeseablemente otros gases ácidos, tales como CO₂, con el H₂S y COS. El mantenimiento del CO₂ es deseable porque su presencia en el gas combustible a alta presión genera energía cuando se expande en la turbina de gas.

20 El hidrógeno es un componente del gas de síntesis producido mediante la oxidación parcial de un combustible hidrocarbonado. El gas de síntesis se purifica antes del uso. Véase la patente de EE.UU. n° 5.152.975 de Fong *et al.* Los procedimientos para dicha purificación serían más eficaces si el CO₂ presente en la corriente de hidrógeno pudiera eliminarse del hidrógeno antes de la purificación.

Para conseguir los límites de emisión de SO₂ deseados, debe eliminarse aproximadamente un 97% de H₂S + COS y recuperarse, típicamente como azufre elemental, en una planta de Claus.

25 Los intentos previos de usar N₂ para extraer el CO₂ coabsorbido de disolventes físicos fueron a alta presión, esencialmente a la misma presión que la absorción de H₂S o esencialmente a presión atmosférica. Debido a que los requisitos del gas de extracción aumentan en proporción directa con la presión, se consideraba que comprimir la cantidad aumentada de N₂ a alta presión era practicable solo en el caso en que se produzca NH₃ y la compresión de N₂ sea ya necesaria.

30 Se ha usado durante algún tiempo una etapa de extracción con N₂ para enriquecer la alimentación de gas ácido de una planta de Claus. En un procedimiento, se funciona esencialmente a presión atmosférica e incluye una sección de extracción de CO₂ inferior coronada por una sección de reabsorbedor de H₂S. En funcionamiento, usa N₂ para extraer algo de CO₂ del disolvente. El H₂S en el CO₂ extraído se reabsorbe con un disolvente de H₂S, dando una corriente de evacuación de N₂ más CO₂ que contiene una cantidad aceptable de aproximadamente 10 ppm de H₂S. Aunque el funcionamiento a baja presión minimiza los requisitos de gas de extracción N₂, que son directamente proporcionales a la presión, aumenta el flujo de disolvente necesario para reabsorber el H₂S, que es inversamente proporcional a la presión funcional. Debido a que el flujo de disolvente de reabsorción se añade generalmente al disolvente absorbedor principal para regeneración, aumenta los requisitos de vapor de regeneración. Como resultado, la extracción con N₂ a baja presión para obtener una corriente de H₂S de Claus concentrada no es atractiva debido a que los flujos de disolvente de regeneración son excesivos y dan como resultado requisitos de vapor de regeneración de disolvente y refrigeración prohibitivos. También, el dióxido de carbono extraído junto con el gas de extracción nitrógeno se evacua la atmósfera y no contribuye a la producción de energía en la turbina de combustión.

35 Se requiere un procedimiento de eliminación de gas ácido selectivo para absorber esencialmente todo el H₂S coabsorbiendo una cantidad mínima de CO₂. Se requiere una eliminación mínima de CO₂ para obtener una alimentación de planta de Claus de H₂S concentrado para minimizar los costes de capital y operativos de la planta de Claus. La coabsorción de CO₂ no solo diluye la alimentación de H₂S de Claus, también reduce la eficacia térmica de generación de energía por ciclo combinado con gasificación integrada (CCGI). Puesto que el CO₂ en el gas combustible a alta presión genera energía cuando se expande en la turbina de gas, su eliminación con el H₂S hace perder ese potencial de generación de energía.

45 El problema es que los procedimientos de eliminación de gas ácido disponibles no son suficientemente selectivos y coabsorben significativamente CO₂. Los disolventes físicos más selectivos, tales como dialquiléteres mixtos de polietilenglicol y *N*-metilpirrolidona, coabsorben más de un 15% del CO₂ cuando se fija el flujo de disolvente para eliminar esencialmente todo el H₂S. Esto da como resultado un gas ácido muy diluido que no puede procesarse en una planta de Claus convencional. En la práctica comercial, se usa una preconcentración de una cara amina selectiva de H₂S para aumentar la alimentación de Claus a 25% de H₂S. Incluso a esta concentración, la purificación es muy costosa.

La patente de EE.UU. nº 4.242.108 de Nicholas *et al.* resuelve el problema de obtener un gas de alimentación de Claus de H₂S concentrado mediante un procedimiento que utiliza un absorbedor de H₂S, un absorbedor de CO₂, una columna de extracción de H₂S y dos columnas de extracción de CO₂. El procedimiento implica calentar los fondos del absorbedor de H₂S y alimentarlos a la columna de extracción de CO₂ a alta presión que funciona esencialmente a la misma presión que el absorbedor de H₂S, y extraer el CO₂ coabsorbido con un gas inerte exento de CO₂ a alta presión. Nicholas *et al.* observan la posibilidad de usar N₂ a alta presión de una unidad de separación de aire, sin embargo, esta divulgación del uso de N₂ aparece limitada a aplicaciones de NH₃ en que el N₂ tiene que comprimirse y añadirse al H₂ después de la eliminación de gas ácido para preparar el gas de síntesis de NH₃. Esta aplicación simplemente encausa una porción del N₂ requerido a través de la columna de extracción para efectos beneficiosos y aparece limitada a situaciones en que se rechaza el CO₂ del gas de producto como en la síntesis de NH₃. Un problema importante con este procedimiento es la pérdida de CO₂, que se evacua después de vaporizarse, y la pérdida de CO₂ y N₂ de la segunda columna de extracción de CO₂.

La patente de EE.UU. nº 4.568.364 de Galstaun *et al.* da a conocer la ventaja de añadir dióxido de carbono a un gas combustible para una turbina de gas para reducir la compresión del aire en exceso, con un aumento resultante de la energía neta de la turbina. Se discute también la ventaja en aplicaciones de gasificación de carbón bajo en azufre de usar nitrógeno para extraer el dióxido de carbono coabsorbido del disolvente cargado de sulfuro de hidrógeno obteniéndose, después de una extracción final del sulfuro de hidrógeno, un gas de alimentación de Claus de sulfuro de hidrógeno aceptablemente concentrado. Sin embargo, el procedimiento de Galstaun depende de usar el sistema de eliminación de gas ácido con disolvente físico de sulfuro de hidrógeno/dióxido de carbono de una operación adyacente productora de hidrógeno para conseguir las ventajas combinadas de adición de dióxido de carbono al gas combustible y el uso de extracción con nitrógeno para obtener un gas de alimentación de Claus de sulfuro de hidrógeno concentrado. Galstaun introduce dióxido de carbono en la corriente de gas combustible usando un disolvente cargado con dióxido de carbono de la etapa de eliminación de dióxido de carbono de la planta de hidrógeno adyacente. Galstaun no recupera el dióxido de carbono coabsorbido vaporizado o extraído con nitrógeno del disolvente cargado con sulfuro de hidrógeno en el gas combustible. Galstaun tampoco recupera el nitrógeno usado para extracción en el gas combustible para producir las mismas ventajas en el funcionamiento de turbina que el dióxido de carbono. Debido que el efluente de la columna de extracción de nitrógeno de Galstaun está inevitablemente contaminado con sulfuro de hidrógeno, no puede evacuarse a la atmósfera. Por lo tanto, el gas se envía a la columna de extracción de dióxido de carbono adyacente, donde se reabsorbe el sulfuro de hidrógeno contenido para recuperación.

Las patentes de EE.UU. nº 4.957.515 y 5.240.476, ambas de Hegarty, ofrecen una solución al problema de obtener una alimentación de H₂S concentrado en una unidad de Claus manteniendo el contenido de CO₂ del singás como alimentación de turbina de gas para maximizar la recuperación de energía. Hegarty usa una pequeña cantidad de N₂ a presión para extraer el CO₂ coabsorbido del disolvente físico enriquecido para reciclar al gas combustible exento de H₂S.

En ambas patentes de Hegarty, se usa el disolvente rico en H₂S y CO₂ de los fondos del absorbedor de H₂S, aproximadamente a 3447 kN/m², para accionar una turbina para reducir la presión a aproximadamente 620 kN/m², después de lo cual se extrae del disolvente el CO usando N₂ en una columna de extracción de CO₂ que funciona a 537 kN/m². Se reciclan los gases de la columna de extracción, mientras que el disolvente cargado con H₂S se envía a una columna de extracción de H₂S. En la patente 476 de Hegarty, se recomprimen los gases ricos en CO₂ y se envían directamente al único absorbedor de H₂S. En la patente 515 de Hegarty, se reemplaza la etapa de recompresión por la reabsorción de H₂S en un absorbedor de H₂S secundario. Los valores de CO₂ se absorben en un disolvente y el disolvente se recicla al absorbedor de H₂S; el gas de extracción de nitrógeno contaminado con H₂S se evacua. El nitrógeno usado en la columna de extracción de CO₂ se evacua también.

Estos procedimientos se resienten respectivamente por la energía necesaria para recomprimir el reciclado rico en CO₂ en el absorbedor de H₂S de 537 kN/m² a 3447 kN/m² y por la evacuación del N₂ a la atmósfera.

Lo que se necesita es un procedimiento de purificación que proporcione una alimentación de Claus de H₂S concentrado, que mantenga el valor de CO₂ y que no requiera cambios de presión excesivos, ni procedimientos de calentamiento o refrigeración.

Sumario de la invención

Esta invención es un procedimiento integrado que elimina gases ácidos tales como H₂S, COS y CO₂ del gas de síntesis bruto y es como se define en la reivindicación 1 adjunta.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama esquemático que muestra la eliminación de H₂S del producto de gas de síntesis de un gasificador.

La Figura 2 es un diagrama esquemático que muestra la eliminación mejorada del gas H₂S usando un recipiente de vaporización a alta presión.

La Figura 3 es un diagrama esquemático que muestra la eliminación de H₂S en una unidad de eliminación de gas ácido integrada.

Los números de referencia correspondientes indican las partes correspondientes en cada figura.

Descripción de las realizaciones preferidas

- 5 La presente invención comprende un procedimiento para eliminar gases ácidos tales como H₂S y COS del gas de síntesis antes de quemar el gas de síntesis como combustible en una turbina de combustión para accionar un generador y producir energía. El H₂S y COS se eliminan como contaminantes indeseables del gas de síntesis, mientras que se mantienen otros gases ácidos, tales como CO₂, en las corrientes de combustible alimentadas a la turbina de combustión.
- 10 En una realización, se reduce la pérdida de CO₂ a un nivel muy bajo mediante el uso de un disolvente para gases ácidos para eliminar los gases ácidos del singás, seguido del uso de N₂ a una presión intermedia de 2068 ± 689 kN/m², preferiblemente de 2068 ± 344 kN/m², para extraer del disolvente el CO₂ absorbido.
- Se regenera el disolvente limpio mediante la eliminación de H₂S por recalentamiento con vapor y se recicla. La corriente de nitrógeno, que contiene CO₂ y algo de H₂S, se lava con disolvente limpio. Se utiliza la corriente de nitrógeno y CO₂ exenta de H₂S en la turbina de combustión. El H₂S se envía a una unidad de Claus para procesamiento adicional.
- 15 Esta invención comprende también etapas operativas para eliminar el CO₂ del hidrógeno producido por la oxidación parcial de un combustible hidrocarbonado y la posterior conversión de transformación para formar singás transformado.
- En un sistema de generación de energía por gasificación en el que se oxida parcialmente un combustible hidrocarbonado para producir un gas de síntesis o singás en un reactor de gasificación o gasificador a una presión de aproximadamente 6894 ± 2068 kN/m², preferiblemente de aproximadamente 6894 ± 1034 kN/m², el gas de síntesis bruto que sale del gasificador comprende principalmente H₂, CO, CO₂, H₂O y, en menor extensión, N₂, Ar, H₂S, COS, CH₄, NH₃, HCN y HCOOH. Las preocupaciones medioambientales requieren la eliminación de H₂S y COS del singás que se quemará en una turbina de combustión.
- 20 Al eliminar H₂S y COS del singás, es deseable minimizar la eliminación de otros gases ácidos, tales como CO₂, para evitar la dilución de la corriente de H₂S enviada a la unidad de Claus y para maximizar la cantidad de CO₂ enviada a la turbina de combustión. Aumentar el CO₂ en la turbina de combustión aumenta la energía producida, ya que el CO₂ se expande en la turbina de combustión y al mismo tiempo minimiza la formación de óxidos de nitrógeno (NO_x) al reducir la temperatura de la llama de combustión.
- 25 Esta separación se logra enviando el singás a una unidad de recuperación de gas ácido donde se trata en un primer absorbedor de H₂S que usa un disolvente líquido para la eliminación de H₂S. Se eliminan también cantidades significativas de CO₂ por el disolvente de H₂S en el primer absorbedor de H₂S, aunque la alta presión en el absorbedor reduce la circulación de disolvente. Para recuperar el CO₂ absorbido en el disolvente de gas ácido, también designado como "disolvente enriquecido", se calienta el disolvente enriquecido y se reduce la presión a aproximadamente 2068 kN/m² para desorber el CO₂.
- 30 Se envía el disolvente vaporizado a una columna de extracción de N₂ para eliminar el CO₂ adicional. A 2068 kN/m², el CO₂ desorbido y el nitrógeno de extracción pueden alimentarse a la turbina de combustión sin compresión adicional como diluyente para controlar los NO_x y aumentar el rendimiento de energía. El N₂ diluyente se produce normalmente a partir de una unidad de separación de aire con ese fin y está fácilmente disponible para extracción a la presión requerida.
- 35 Debido a que se extrae una pequeña cantidad de H₂S con el CO₂ en la columna de extracción de N₂, se reabsorbe el H₂S extraído del N₂ en un absorbedor de H₂S secundario.
- Se entiende a lo largo de esta divulgación que la eliminación de H₂S comprende también la eliminación de COS a menos que se especifique otra cosa.
- 40 De acuerdo con una realización de la presente invención, se reduce la eliminación de CO₂ a un nivel muy bajo mediante el uso de N₂ a presión intermedia para extraer el CO₂ absorbido del disolvente de gas ácido.
- 45 Con referencia a la Fig. 1, entra un gas de síntesis o singás sulfurado no transformado 4 que comprende principalmente H₂, CO, CO₂ y H₂S a una temperatura de 93 ± 69°C, típicamente de 66 ± 28°C, una presión de 10342 ± 6894 kN/m², típicamente de 7584 ± 2757 kN/m², en el intercambiador de calor 5, donde se enfría a una temperatura de aproximadamente 32 ± 28°C, típicamente a 43 ± 6°C, y sale como la corriente 6. El término "sulfurado" designa un gas de síntesis que contiene azufre, mientras que el término "desulfurado" designa un gas de síntesis en el que se ha eliminado el contenido de azufre.
- La corriente de singás sulfurado no transformado enfriado 6 entra en el primer absorbedor de H₂S 2 a una presión de aproximadamente 6894 kN/m², en la que entra en contacto con un disolvente químico o físico para gases ácidos, preferiblemente un disolvente físico tal como metanol y *N*-metilpirrolidona, y lo más preferiblemente dimetiléter de

ES 2 397 500 T3

polietilenglicol, disponible comercialmente como Selexol® (Union Carbide). Las temperaturas y presiones mostradas se basan en Selexol® y pueden variar significativamente para otros disolventes.

5 Se eliminan los gases que contienen azufre tales como H₂S y COS. El singás desulfurado limpiado no transformado 8 sale del absorbedor de H₂S 2 a una temperatura de aproximadamente 16°C a aproximadamente 54°C y entra en el intercambiador de calor 5 para intercambio de calor indirecto con el singás sulfurado no transformado 4.

El singás limpio no transformado decolorado 10 que comprende H₂, CO y algo de CO₂ a una presión de aproximadamente 6894 kN/m² sale del intercambiador de calor 5 y se dirige a la turbina de combustión (no mostrada) después de saturarse con agua, calentarse y expandirse a las condiciones apropiadas para combustión en la turbina.

10 La corriente líquida de disolvente rico en H₂S, que incluye algo de CO₂ absorbido, sale del primer absorbedor de H₂S 2 por el conducto 12 y puede combinarse opcionalmente con el disolvente reciclado 16 que sale del segundo absorbedor de H₂S 14. Se precalienta el disolvente combinado 17 en el intercambiador de calor 18 antes de entrar en la columna de extracción de CO₂ 20 por el conducto 22. La corriente de disolvente 16 sale del segundo absorbedor de H₂S 14. Puede separarse una porción o toda la corriente de disolvente representada por el conducto 24 y combinarse con la corriente 22 del disolvente rico en H₂S que entra en la columna de extracción de CO₂ 20. Un dispositivo de reducción de presión 26 reduce la presión a aproximadamente 2068 kN/m², que son las condiciones de presión a las que funciona la columna de extracción 20.

La eliminación de CO₂ se logra mediante extracción con nitrógeno. La corriente de gas nitrógeno 28 a una presión de aproximadamente 2068 kN/m² entra en la columna de extracción de CO₂ 20 y extrae o desorbe el CO₂ y una pequeña cantidad de H₂S del disolvente antes de salir de la columna de extracción 20 por el conducto 30.

20 Debido a que se extrae una pequeña cantidad de H₂S con el CO₂, la corriente de nitrógeno que contiene CO₂ y H₂S 30 de la columna de extracción de CO₂ 20 se envía al segundo absorbedor de H₂S 14, donde se reabsorbe el contenido de H₂S en un disolvente. La corriente de N₂ que contiene CO₂ y H₂S 30 puede alimentarse directamente al segundo absorbedor de H₂S 14, o puede separarse una porción o toda la corriente de N₂ que contiene CO₂ y H₂S representada por el conducto 36, enfriarse en el intercambiador de calor 32 y combinarse con la porción no enfriada 34 antes de entrar en el segundo absorbedor de H₂S 14. El segundo absorbedor de H₂S 14 y la columna de extracción de CO₂ 20 funcionan a la misma presión y pueden combinarse en un recipiente.

30 El disolvente 38 entra en el absorbedor de H₂S secundario 14 y elimina el H₂S de la corriente de nitrógeno que contiene CO₂ y H₂S entrante. La corriente de nitrógeno 40, con el H₂S eliminado y que contiene CO₂, sale por el conducto 40 y pasa a través del intercambiador de calor 41. La corriente de nitrógeno rica en CO₂ sale por el conducto 42 a una presión de aproximadamente 2068 ± 689 kN/m², preferiblemente aproximadamente a 2068 ± 344 kN/m², y se alimenta a la turbina de combustión sin compresión adicional como diluyente para controlar los NO_x y aumentar el rendimiento de energía. El N₂ diluyente se produce normalmente en una unidad de separación de aire (no mostrada) con ese fin y está fácilmente disponible para extracción a la presión requerida.

35 El disolvente semienriquecido 16 que contiene H₂S sale del segundo absorbedor de H₂S 14 y puede reciclarse total o parcialmente al primer absorbedor de H₂S 2 por el conducto 44 o combinarse con el disolvente 12 que sale del primer absorbedor de H₂S 2, formando la corriente 17, o separarse por el conducto 24 y combinarse con el disolvente precalentado 22 que entra en la columna de extracción de CO₂ 20. La bomba 15 aumenta la presión de la corriente de disolvente 16 que sale del absorbedor de H₂S 14 de aproximadamente 2068 kN/m² a aproximadamente 6894 kN/m². Toda o una porción de la corriente de disolvente entra en el primer absorbedor de H₂S 2 por el conducto 44 o puede combinarse por el conducto 18 con el disolvente 12 que sale del primer absorbedor de H₂S.

40 Se pasa entonces el disolvente que contiene H₂S 48 que sale de la columna de extracción de CO₂ 20 a la columna de extracción de H₂S 46. Se calienta el disolvente que contiene H₂S 48 en el intercambiador de calor 50 y se introduce en la columna de extracción de H₂S 46 por el conducto 52. Debido que el N₂ se absorbe solo ligeramente en el disolvente, el contenido de N₂ del disolvente que contiene H₂S 52 es mínimo. Por tanto, se produce una corriente de producto altamente concentrada en H₂S 64 para una unidad de Claus u otra unidad de procesamiento de azufre. El disolvente 58 al que se ha extraído el H₂S sale de la columna de extracción de H₂S 46 y, después de pasar por la bomba 54 y los intercambiadores de calor 18 y 60, puede reciclarse al primer absorbedor de H₂S por el conducto 37 y al segundo absorbedor de H₂S por el conducto 38.

50 La temperatura en la columna de extracción de CO₂ 20 puede controlarse a su nivel óptimo de aproximadamente 66°C a aproximadamente 121°C recuperando parte del calor del disolvente 58 que sale de la columna de extracción de H₂S 46 y pasándolo a través del intercambiador de calor 18. Otra opción es que toda o parte de la corriente de disolvente 58 pase a través del intercambiador de calor 50 en intercambio en contracorriente con el disolvente 48 que sale de la columna de extracción de CO₂ 20, antes de entrar en el intercambiador de calor 18.

55 En la columna de extracción de H₂S 46, se calienta el disolvente con vapor del intercambiador de calor indirecto 80 por el conducto 78 para extraer el H₂S. El H₂S sale por la cabeza por el conducto 64, enfriándose en el intercambiador de calor 66 y condensando agua. La corriente mixta de líquido y vapor entra en el separador 70 por el conducto 68, saliendo una porción del H₂O líquida por el conducto 72 y saliendo el producto rico en H₂S por el conducto 72 hacia la

unidad de Claus (no mostrada). Se recicla una porción del H₂O por el conducto 76 para mantener el equilibrio de H₂O-disolvente deseado.

5 La Figura 2 muestra una configuración alternativa para una eliminación mejorada de gas usando un recipiente de vaporización a alta presión que funciona a una presión de $6894 \pm 2068 \text{ kN/m}^2$, preferiblemente aproximadamente a $6894 \pm 2068 \text{ kN/m}^2$. Se vaporiza el disolvente a una temperatura de aproximadamente 60°C a aproximadamente 121°C. Esta realización recupera más CO₂ a alta presión y reducirá el tamaño del absorbedor de H₂S secundario 14.

10 En esta realización, el disolvente 12 con gases ácidos sale del primer absorbedor de H₂S 2 a través de la bomba 11 y sale del intercambiador de calor 18 como la corriente de disolvente precalentado 22. En lugar de transportar directamente a la columna de extracción de CO₂, se desvía la corriente 22 a un recipiente de vaporización 82, donde se vaporiza de aproximadamente 5 a 25% del H₂S y de aproximadamente 10 a 70°C del CO₂. El disolvente desprovisto de gas ácido se transporta a la columna de extracción de CO₂ 20 por el conducto 56. Se devuelven los gases vaporizados 85 al primer absorbedor de H₂S 2 y se combinan con el gas sulfurado no transformado 4 después de enfriar en el intercambiador 85 y salir por el conducto 86.

15 A veces se desea producir grandes cantidades de hidrógeno junto con energía en una unidad de gasificación. En dichos casos, se transforma una porción del singás del gasificador en hidrógeno en un reactor según la reacción $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. nº 5.152.975 de Fong *et al.* Se enfría el resto del singás sin transformación y, después de procesamiento adicional, se envía a una turbina de combustión.

20 El gas transformado se purifica mediante una serie de medios convencionales. Una de las técnicas más eficaces utilizadas para purificar el gas transformado es mediante un procedimiento de adsorción por oscilación de presión (AOP) que elimina las impurezas mediante el uso de un cambio de presión en los lechos adsorbentes. Desgraciadamente, el gas transformado contiene una gran cantidad de CO₂. Esto es indeseable, puesto que el CO₂ reduce la recuperación de hidrógeno en la AOP. Además, puesto que el CO₂ no tiene poder calórico, su presencia en el gas de cola de AOP disminuye el poder calórico del gas de cola.

25 Otras técnicas de purificación de H₂, tales como metanación, funcionan también más eficazmente cuando hay una eliminación completa del CO₂ del gas transformado.

Para la producción de energía, es deseable tener CO₂ en el singás, puesto que ayuda a reducir la formación de NO_x al reducir la temperatura de la llama de combustión y proporciona también energía ya que actúa sobre el lado expansor de la turbina de combustión.

30 Otra técnica para lograr la eliminación y concentración del CO₂ es combinar el uso de un disolvente físico u otro disolvente adecuado para gases ácidos para eliminar el CO₂ del gas transformado a alimentar a la AOP u otro procedimiento de purificación, maximizando el contenido de CO₂ en el singás usado como combustible de la turbina de combustión.

Esto se logra combinando los rasgos anteriores en las etapas de procesamiento mostradas en la Figura 3, que no forma parte de la presente invención.

35 Con respecto a la Fig. 3, se produce gas transformado desprovisto de H₂S y CO₂ constituido principalmente por singás sulfurado transformado que se ha sometido a eliminación de H₂S en el absorbedor de H₂S del gas transformado 90 y a eliminación de CO₂ en el absorbedor de CO₂ 104.

40 El gas sulfurado transformado 109 del gasificador (no mostrado) entra en el absorbedor de H₂S del gas transformado 90 a través del intercambiador de calor 110 y el conducto 112. El gas desprovisto de H₂S deja el absorbedor de H₂S 90 por el conducto 114, se combina con la corriente de disolvente 116 de la bomba 115 y el absorbedor de CO₂ 104, se enfría en el intercambiador de calor 118 y entra en el absorbedor de CO₂ 104 por el conducto 120. En el absorbedor de CO₂ 104, se pone en contacto el singás 120 con reciclado de disolvente limpio de la columna de extracción de CO₂ desulfurado 100 por la bomba 101 y el conducto 92 y con disolvente limpio enfriado de la columna de extracción de H₂S 46 por los conductos 58 y 121. El gas de producto desprovisto de H₂S y CO₂ 111, que contiene principalmente hidrógeno, se envía a AOP u otro procedimiento de purificación por el conducto 122 y el intercambiador de calor 110.

45 Se produce una corriente de nitrógeno rica en CO₂ 108 adecuada como alimentación diluyente de la turbina de combustión (no mostrada) a partir de singás transformado eliminando el H₂S en un absorbedor de H₂S de gas transformado 90, seguido de absorción con disolvente del CO₂ en el singás desprovisto de H₂S de la corriente de salida 114 en el absorbedor de CO₂ 104 y extracción con nitrógeno del disolvente rico en CO₂ 106 en la columna de extracción de CO₂ desulfurado 100.

Se recicla la porción 128 del disolvente rico en CO₂ 124 que sale del absorbedor de CO₂ 104 al primer absorbedor de H₂S 2, y se recicla la porción 130 al absorbedor de H₂S del gas transformado 90, donde absorbe el H₂S.

Hay tres rasgos distintivos en el procedimiento combinado.

El primer rasgo toma el disolvente rico en CO₂/H₂S del fondo del absorbedor de H₂S del gas transformado 90 y lo introduce por el conducto 88 en la parte inferior del primer absorbedor de H₂S 2, que se designa también como absorbedor de H₂S del gas no transformado 2. Debido a que el gas no transformado tiene un contenido de CO₂ y una presión parcial mucho menor que el disolvente rico en CO₂/H₂S, el absorbedor de H₂S del gas no transformado 2 extrae el CO₂ del disolvente rico en CO₂/H₂S.

El segundo rasgo calienta el disolvente rico en CO₂/H₂S 12 del absorbedor de gas no transformado 2 y extrae el disolvente rico 22 con una cantidad suficiente de nitrógeno u otro gas de extracción adecuado para desorber el CO₂ de la columna de extracción de CO₂ 20 que funciona a aproximadamente 6894 ± 1034 kN/m². El disolvente rico en CO₂/H₂S deja el primer absorbedor de H₂S 2 por la bomba 11 y el conducto 12, se precalienta en el intercambiador de calor 18 y entra en la columna de extracción de CO₂ 20 por el conducto 22. El nitrógeno aproximadamente a 6894 kN/m² entra por el conducto 28. La columna de extracción de CO₂ 20 reduce el contenido de CO₂ en el disolvente rico en CO₂/H₂S antes de enviar el disolvente 48 a la columna de extracción de H₂S 46 opcionalmente a través del intercambiador de calor 50 y el conducto 52. Se recicla la corriente de nitrógeno que contiene CO₂ 94 al primer absorbedor de H₂S 2 a través del intercambiador de calor 96 y el conducto 98, donde se combina con el singás bruto no transformado 4 y se recupera en última instancia como parte del producto de singás 10 que pasa a la turbina de combustión (no mostrada), en la que la mezcla de CO₂/N₂ funciona como moderador.

El tercer rasgo utiliza un absorbedor de CO₂ 104 con el gas desulfurado transformado 122 que eventualmente pasa a AOP (no mostrada) u otro procedimiento de purificación de H₂ como la corriente 111. Normalmente, dicho absorbedor de CO₂ se basaría principalmente en el diferencial de presión para regenerar el disolvente y evacuar el CO₂ a presión atmosférica. Sin embargo, en esta invención el disolvente rico en CO₂ 106 que sale del absorbedor de CO₂ 104 se dirige a la columna de extracción de CO₂ desulfurado 100, donde se extrae el CO₂ del disolvente rico en CO₂ por la corriente de N₂ 102. La presión de la columna de extracción de CO₂ desulfurado es de aproximadamente 2068 ± 689 kN/m², preferiblemente de aproximadamente 2068 ± 344 kN/m².

La corriente de producto de CO₂ y N₂ 108 sale de la columna de extracción de CO₂ desulfurado 100 y se envía a la turbina de combustión (no mostrada).

Dependiendo de la cantidad de nitrógeno disponible y del nivel de CO₂ deseado en el H₂, puede ser deseable potenciar la extracción del CO₂ del disolvente 106 calentando el disolvente antes de entrar en la columna de extracción de CO₂ desulfurado 100 y/o vaporizando el disolvente extraído 92 a presión atmosférica después de salir de la columna de extracción de CO₂ desulfurado 100.

Sin embargo, se prefiere no usar estas opciones, puesto que el calentamiento requiere un equipo adicional y el enfriamiento del disolvente. La vaporización a presión atmosférica evacua el CO₂ y lo incapacita para generar energía en la turbina de gas. No obstante, dependiendo de las optimizaciones económicas, estas opciones pueden ser atractivas para casos específicos.

Este procedimiento tiene también el beneficio de producir una corriente concentrada de H₂S 74. La utilización de una columna de extracción de CO₂ que usa nitrógeno o algún otro gas no soluble, tal como H₂, después de precalentar el disolvente enriquecido es extremadamente eficaz para minimizar el CO₂ en el gas que va a la unidad de Claus (no mostrada) para recuperar los valores de azufre. Puede obtenerse una pureza de H₂S mayor del 50% usando este procedimiento. Esta alta concentración de H₂S elimina la necesidad de un manejo especial del gas sulfurado en la unidad de Claus y ayuda a reducir el tamaño y coste de la unidad de Claus.

Puede usarse un recipiente de vaporización (no mostrado) entre la columna de extracción de CO₂ sulfurado 20 y la columna de extracción de H₂S 46 para eliminar el CO₂ adicional y el gas de extracción. Esto puede producir una concentración de H₂S mayor del 95%. Sin embargo, las cantidades relativamente pequeñas de CO₂ que quedan en el disolvente después de la extracción proporcionan un gas vaporizado relativamente rico en H₂S y pobre en CO₂ y este gas vaporizado requiere un compresor para recuperar el gas sulfurado vaporizado a menor presión junto con el CO₂.

Como alternativa, puede usarse también una columna de extracción de CO₂ sulfurado a baja presión en lugar de o además de la columna de extracción de CO₂ sulfurado a alta presión de 6894 kN/m² 20 descrito en la Figura 3. El gas que viene de la columna de extracción de baja presión se limpia con un absorbedor secundario y se encauza entonces aproximadamente a 2068 ± 689 kN/m², preferiblemente aproximadamente a 2068 kN/m² ± 344 kN/m² a la turbina de combustión (no mostrada) como se describe en las Figuras 1 y 2. La ventaja de tener una segunda columna de extracción de CO₂ sulfurado funcionando a aproximadamente 2068 kN/m² es el flujo de gas reducido que se necesitaría limpiar en el absorbedor secundario.

En otra realización, la columna de extracción de CO₂ sulfurado de alta presión puede reemplazarse por un recipiente de vaporización aproximadamente a 6894 ± 2068 kN/m², preferiblemente aproximadamente a 6894 ± 1034 kN/m², seguido de una columna de extracción aproximadamente a 2068 ± 689 kN/m², preferiblemente a aproximadamente 2068 ± 344 kN/m² como se muestra en la Figura 2.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento integrado para la separación, recuperación y uso de gases ácidos que comprenden H₂S, COS y CO₂ contenidos en un gas de síntesis bruto producido en la oxidación parcial de un reactivo hidrocarbonado, que comprende:
- 5 (a) poner en contacto el gas de síntesis bruto con un primer disolvente líquido en una primera unidad de eliminación de gas ácido (2) para absorber y eliminar selectivamente al menos una porción del gas ácido del gas de síntesis bruto produciendo un gas de síntesis purificado (8), y dirigir el gas de síntesis purificado a una turbina de combustión para la combustión del mismo;
- 10 (b) eliminar selectivamente el CO₂ del primer disolvente líquido (12) que sale de la primera unidad de eliminación de gas ácido (2) extrayendo el disolvente líquido con N₂ en una columna de extracción de CO₂ (20) a una presión de 2068 ± 689 kN/m² para eliminar selectivamente el CO₂ y formar una primera mezcla gaseosa (30) que comprende N₂ y CO₂ y un primer residuo de disolvente (48) que contiene H₂S y COS, en donde la presión del disolvente líquido se reduce (26) antes de entrar en la columna de extracción (20);
- (c) purificar (46) el primer residuo de disolvente (48) que contiene H₂S y COS para recuperar los valores de azufre y
- 15 (d) purificar la primera mezcla gaseosa (30) que comprende N₂ y CO₂ poniéndola en contacto con un segundo disolvente líquido en una segunda unidad de eliminación de gas ácido (14) para eliminar el H₂S residual y producir una corriente de nitrógeno rica en CO₂ purificada (40) y un segundo residuo de disolvente (16); caracterizado porque:
- 20 (e) la corriente de nitrógeno rica en CO₂ purificada (40) se introduce a una presión de 2068 ± 689 kN/m² en la turbina de combustión, sin compresión adicional, como diluyente para controlar los NO_x y aumentar el rendimiento de energía, en la que se pone en contacto con el gas de síntesis purificado (8) y sirve como moderador durante la combustión de dicho gas de síntesis.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que se vaporiza una porción del contenido de CO₂ y H₂S del primer disolvente líquido antes del tratamiento de extracción de la etapa (b).
3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que se pone en contacto el CO₂ y H₂S vaporizados con el gas de
- 25 síntesis bruto antes de la etapa (a).

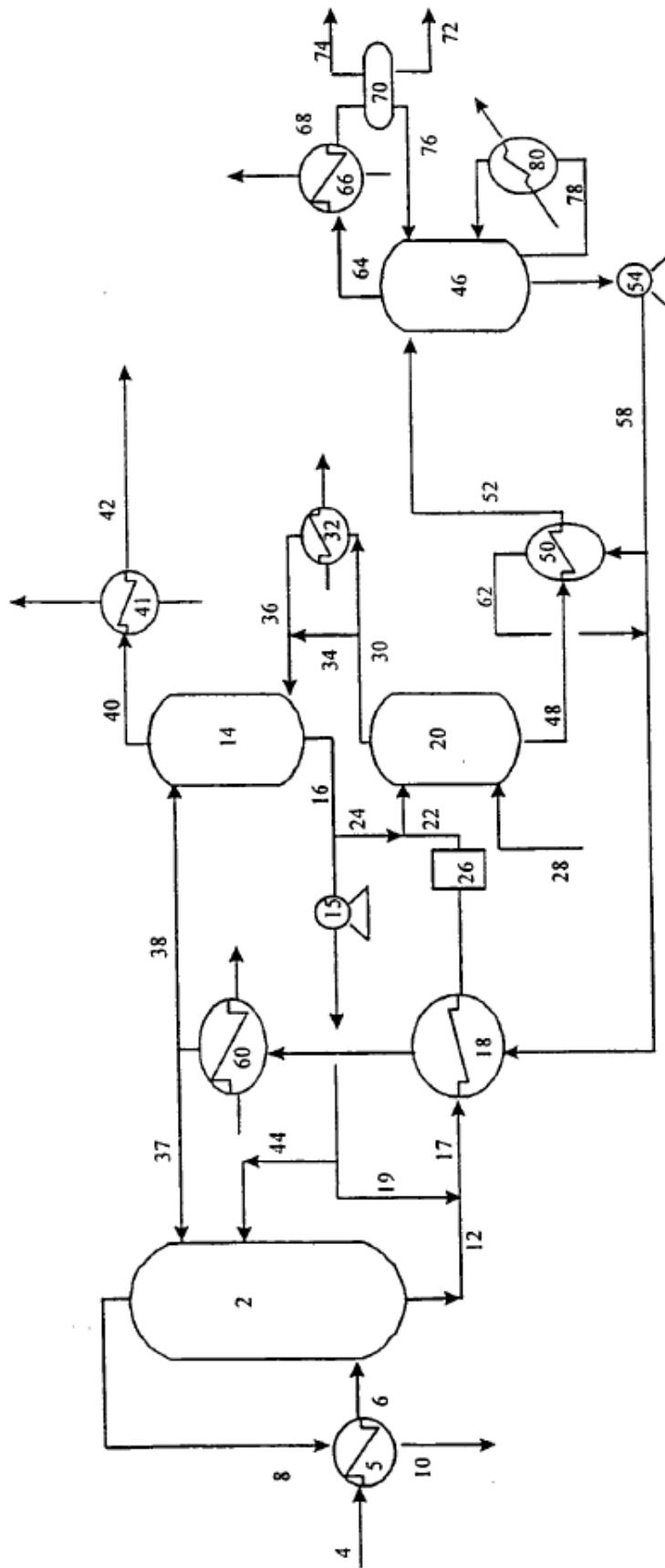


Fig. 1

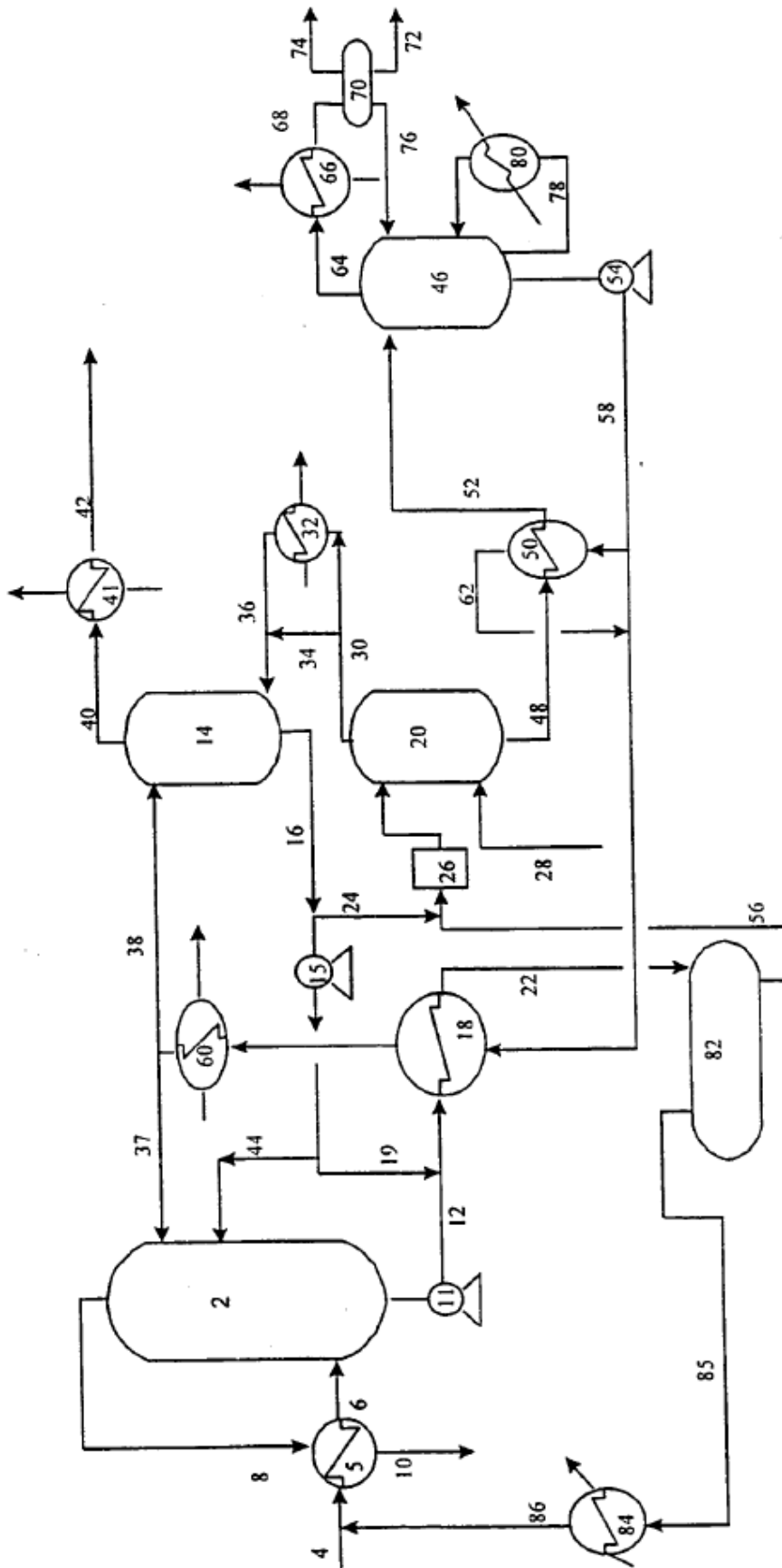


Fig. 2

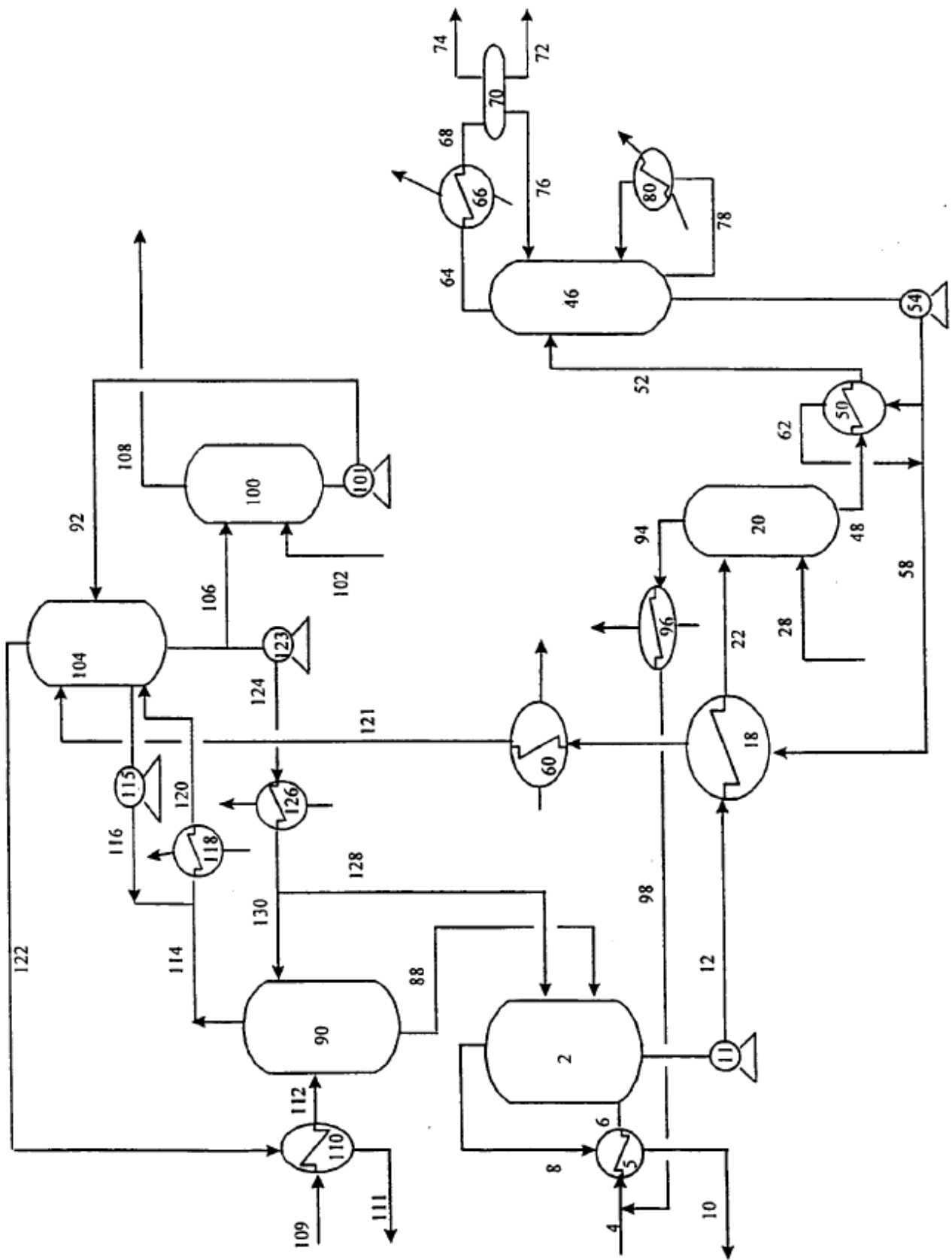


Fig. 3