

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 849**

51 Int. Cl.:

B01D 53/86 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2013 E 13305436 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.01.2015 EP 2662127**

54 Título: **Proceso de tratamiento de gas con hidrólisis catalítica de COS y/o CS₂**

30 Prioridad:

10.05.2012 FR 1201362

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

06.03.2015

73 Titular/es:

**AXENS (100.0%)
89 Bd. Franklin Roosevelt, B.P. 50802
92508 Rueil Malmaison Cedex, FR**

72 Inventor/es:

**ROISIN, ERIC;
LAMBERT, NICOLAS y
LOONIS, YANN**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 530 849 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

Proceso de tratamiento de gas con hidrólisis catalítica de COS y/o CS₂

5 Campo de la invención

La invención se refiere a un proceso de tratamiento de gas que comprende en particular compuestos sulfurados como impurezas a eliminar. En particular, el proceso se aplica al tratamiento de efluentes de gas descargados de hornos de una unidad de producción de negro de humo.

10

Técnica anterior

Existen diversos procesos industriales que emiten efluentes gaseosos que contienen azufre. Estos efluentes o gases residuales se deben tratar antes de descargarse a la atmósfera para reducir la cantidad de estos compuestos contaminantes que contienen azufre hasta niveles aceptables, para así satisfacer unas normas medioambientales cada vez más rigurosas.

15

El azufre que se encuentra en los gases residuales industriales, por ejemplo, en los gases emitidos por unidades de gasificación de carbón, de coque de petróleo o incluso de biomasa, o en los gases emitidos por los hornos de calcinación de unidades de producción de negro de humo, en general se encuentra en forma de dióxido de azufre, sulfuro de hidrógeno y sulfuros de carbono tales como disulfuro de carbono (CS₂) y sulfuro de carbonilo (COS). Los sulfuros de carbono son compuestos relativamente inertes y por tanto son difíciles de eliminar eficazmente del efluente.

20

En la técnica se conocen diversos métodos para la eliminación de azufre. Estos métodos en general se basan en el principio de formar sulfuro de hidrógeno (H₂S), que es un compuesto reactivo y que se puede eliminar fácilmente.

25

Así, por ejemplo, el documento de Estados Unidos 5.466.427 divulga un proceso para el tratamiento de un gas residual que contiene azufre, en particular en forma de sulfuro de carbono, que consiste en la puesta en contacto de dicho gas con un catalizador para así llevar a cabo una hidrólisis del disulfuro de carbono (CS₂) y del sulfuro de carbonilo (COS) en sulfuro de hidrógeno. El catalizador usado en este documento comprende:

30

- el 0,5-5 % en peso de óxido de cobalto y/o de níquel;
- el 1,5-15 % en peso de trióxido de molibdeno;
- el 70-98 % en peso de óxido de titanio.

35

Tal y como ha observado el solicitante, el proceso de la técnica anterior funciona satisfactoriamente siempre que el gas a tratar contenga una cantidad relativamente baja de productos hidrocarbonados insaturados (en particular compuestos de tipo alquino y dieno), es decir, a una concentración máxima de 50 ppm, o incluso de 30 ppm en volumen.

40

El documento WO 2006/065459 divulga un proceso de tratamiento de un gas que comprende al menos uno de los compuestos COS y CS₂ y compuestos hidrocarbonados insaturados.

45 Descripción

Un objeto de la invención es proporcionar un proceso para el tratamiento de un gas capaz de convertir los compuestos que contienen azufre presentes en particular en forma de CS₂ y/o COS que sea operativo incluso si la alimentación a tratar contiene compuestos hidrocarbonados insaturados, por ejemplo, a una concentración superior a 30 ppm en volumen.

50

Para ello, el proceso de acuerdo con la invención comprende las siguientes etapas:

- a) se lleva a cabo la hidrogenación de los compuestos hidrocarbonados insaturados a parafinas poniendo en contacto dicho gas con un catalizador de hidrogenación en presencia de hidrógeno a una temperatura comprendida entre 100 y 400 °C, para así proporcionar un efluente empobrecido en compuestos hidrocarbonados insaturados, el catalizador de hidrogenación que comprende al menos un metal seleccionado entre paladio, platino, níquel y cobalto depositado sobre un soporte poroso,
- b) se lleva a cabo una hidrólisis catalítica del COS y/o del CS₂ presentes en el efluente gaseoso procedente de la etapa a) en presencia de agua para así proporcionar un efluente rico en H₂S, poniendo en contacto el efluente gaseoso procedente de la etapa a) con un catalizador de hidrólisis, el catalizador de hidrólisis que comprende alúmina u óxido de titanio.

55

60

Se ha observado que la etapa a) que supone la hidrogenación de la alimentación previene la desactivación progresiva, o incluso la obstrucción del catalizador de hidrólisis de la etapa b), en particular como resultado de la formación de gomas de polimerización sobre la superficie de los catalizadores. De hecho, gracias al pretratamiento

65

de la alimentación en la etapa a) los compuestos hidrocarbonados insaturados se convierten mediante hidrogenación en compuestos que no son capaces de polimerizar y por tanto envenenar, dar lugar a la coquización u obstrucción de los poros del catalizador de hidrólisis en la etapa b) posterior, dando como resultado una eficacia mejorada del proceso de tratamiento en comparación con la técnica anterior.

5 En el contexto de la invención, el término "compuestos hidrocarbonados insaturados" incluye en particular los compuestos de tipo alqueno, alquino y compuestos poliinsaturados de tipo dieno.

10 De acuerdo con una realización, las etapas a) y b) se llevan a cabo en un mismo reactor en el que se disponen sucesivamente dos lechos catalíticos, en concreto un catalizador de hidrogenación y un catalizador de hidrólisis. Los lechos catalíticos se disponen uno con respecto a otro en el reactor de tal manera que la alimentación a tratar entre en contacto con el lecho del catalizador de hidrogenación antes que el lecho del catalizador de hidrólisis.

15 De acuerdo con otra realización alternativa, el proceso emplea dos reactores específicos (es decir, un reactor de hidrogenación y un reactor de hidrólisis), donde el reactor de hidrogenación se instala aguas abajo del reactor de hidrólisis.

20 De acuerdo con una realización preferida, el proceso de acuerdo con la invención comprende una etapa de tratamiento del gas que sale de la etapa de hidrólisis, que consiste, por ejemplo, en el atrapamiento del H₂S que se forma o la conversión del H₂S en azufre elemental.

De acuerdo con una realización ventajosa, antes de llevar a cabo la etapa de hidrogenación se puede realizar una etapa de separación líquido/gas del gas a tratar.

25 Asimismo, es posible llevar a cabo una separación líquido/gas del gas que sale de la etapa b) antes de pasarlo a una unidad de tratamiento de H₂S.

Alimentación gaseosa a tratar

30 El gas que se puede tratar mediante el proceso de acuerdo con la invención se puede obtener a partir de unidades de gasificación de carbón o de coque de petróleo o incluso de biomasa o a partir de hornos de calcinación de unidades de producción de negro de humo. Normalmente, el gas a tratar puede contener COS y/o CS₂ en una cantidad de entre 10 ppm en volumen y el 0,5 % en volumen. Así, en general el gas incluye COS en una cantidad que la mayoría de las veces se encuentra entre 10 ppm en volumen y el 0,3 % en volumen, el CS₂ en una cantidad entre 10 ppm en volumen y el 0,3 % en volumen y opcionalmente HCN en una cantidad entre 20 ppm en volumen y el 0,2 % en volumen. El gas también puede contener hidrógeno, CO, SO₂, CO₂, H₂S y agua.

40 El gas generalmente contiene hidrocarburos insaturados en una cantidad entre 30 ppm en volumen y el 5 % en volumen, preferentemente entre el 0,05 y el 3 % en volumen. En general, los compuestos hidrocarbonados insaturados básicamente incluyen productos hidrocarbonados de cadena corta, normalmente C₂, C₃ o C₄, del grupo de los alquenos, alquinos y compuestos poliinsaturados, tales como por ejemplo, etileno, acetileno y butadieno.

Etapas de hidrogenación (etapa a):

45 Dentro del alcance de la invención, la hidrogenación puede ser selectiva, es decir, implica únicamente alquinos y compuestos poliinsaturados de tipo dieno pero no mono-olefinas. No obstante, incluso aunque en general esto no es necesario, no supone ninguna desventaja realizar una hidrogenación total, es decir, la hidrogenación de todos los compuestos insaturados, incluyendo mono-olefinas, en parafinas.

50 El catalizador de hidrogenación empleado en la etapa a) comprende un metal seleccionado entre platino, paladio, níquel y cobalto, individualmente o en forma de mezcla, y depositados sobre un soporte poroso.

55 De acuerdo con una primera variante del proceso de acuerdo con la invención, el catalizador de hidrogenación comprende platino, y el contenido de platino, expresado en forma de metal, normalmente se encuentra entre el 0,02 % en peso y el 4 % en peso con respecto al peso total del catalizador. Preferentemente, el contenido de platino se encuentra entre el 0,05 y el 3 % en peso, más preferentemente entre el 0,1 % en peso y el 2,5 % en peso con respecto al peso total del catalizador.

60 De acuerdo con una segunda variante del proceso de acuerdo con la invención, el catalizador de hidrogenación comprende paladio y el contenido de paladio, expresado como metal, se encuentra entre el 0,05 % en peso y el 5 % en peso con respecto al peso total del catalizador. Preferentemente el contenido de paladio se encuentra entre el 0,05 y el 3 % en peso, más preferentemente entre el 0,1 % en peso y el 1 % en peso con respecto al peso total del catalizador.

65 De acuerdo con una tercera variante del proceso de acuerdo con la invención, el catalizador de hidrogenación comprende níquel y el contenido de níquel generalmente se encuentra entre el 0,5 % en peso y el 15 % en peso de

óxido de níquel con respecto al peso total del catalizador. Preferentemente, el contenido de óxido de níquel se encuentra entre el 4 % en peso y el 12 % en peso, más preferentemente entre el 6 % en peso y el 10 % en peso con respecto al peso total del catalizador.

5 De acuerdo con una cuarta variante del proceso de acuerdo con la invención, el catalizador de hidrogenación comprende cobalto y el contenido de cobalto generalmente se encuentra entre el 0,5 % en peso y el 15 % en peso de óxido de cobalto con respecto al peso total del catalizador. Preferentemente, el contenido de óxido de cobalto se encuentra entre el 1 % en peso y el 10 % en peso, más preferentemente entre el 2 % en peso y el 4 % en peso con respecto al peso total del catalizador.

10 De acuerdo con una realización particular, el catalizador de hidrogenación contiene platino, o paladio, o níquel, o cobalto, y también puede incluir molibdeno. En este caso, el contenido de molibdeno expresado como óxido de molibdeno de dicho catalizador se encuentra entre el 1 % en peso y el 20 % en peso con respecto al peso total del catalizador, preferentemente entre el 6 % en peso y el 18 % en peso, y más preferentemente entre el 8 % en peso y el 15 % en peso.

15 El catalizador de la etapa a) es un catalizador que también comprende un soporte poroso sobre el que se depositan el metal o los metales o precursores de los metales u óxidos activos en la hidrogenación. El soporte se puede seleccionar entre alúminas, sílices, óxido de titanio, carburo de silicio o sus mezclas.

20 El soporte poroso preferentemente se selecciona entre alúmina, aluminato de níquel o de cobalto, sílice, sílice-alúminas, carburo de silicio, óxido de titanio o sus mezclas. Preferentemente se usa alúmina pura u óxido de titanio.

25 De acuerdo con una variante muy preferida, el soporte está constituido por alúmina gamma cúbica o alúmina delta.

Más preferentemente, el catalizador de hidrogenación empleado en la etapa a) comprende paladio. De acuerdo con otra realización preferida, comprende níquel y molibdeno.

30 El catalizador de acuerdo con la invención se puede preparar mediante cualquier medio conocido por el experto en la materia, y en particular mediante la impregnación de elementos metálicos sobre el soporte seleccionado. Esta impregnación se puede realizar por ejemplo según el método conocido por el experto en la materia con el término de impregnación seca, donde se introduce la cantidad exacta de elementos deseados en forma de sales solubles en el disolvente seleccionado, por ejemplo agua desmineralizada, para así rellenar los poros del soporte con tanta exactitud como sea posible. El soporte relleno de esta manera mediante la solución preferentemente se seca. El soporte preferido es alúmina u óxido de titanio, que se pueden preparar a partir de cualquier tipo de precursor y herramientas de moldeo conocidos por el experto en la materia.

35 Después de la introducción de los precursores de los elementos metálicos, y opcionalmente el moldeo del catalizador, este último se somete a un tratamiento térmico que comprende una etapa de secado seguido de calcinación. El secado en general se lleva a cabo al aire entre 20 °C y 200 °C, preferentemente entre 40 °C y 180 °C. En general la calcinación se lleva a cabo al aire o en oxígeno diluido, y la temperatura de tratamiento en general se encuentra entre 200 °C y 550 °C, preferentemente entre 300 °C y 500 °C.

Etapa de hidrólisis (etapa b):

45 El catalizador de hidrogenación empleado en la etapa b) es un catalizador que comprende alúmina u óxido de titanio, preferentemente óxido de titanio. El catalizador de acuerdo con la invención también puede incluir al menos el 1 % en peso, preferentemente entre el 0,5 % en peso y el 10 % en peso, y más preferentemente entre el 1 % en peso y el 5 % en peso de al menos un sulfato o silicato de un metal alcalino o alcalino-térreo o de las tierras raras.

50 Dicho metal alcalino preferentemente se selecciona entre litio, sodio, potasio y, más preferentemente, entre sodio o potasio. Dicho metal alcalino-térreo preferentemente se selecciona entre calcio, bario, estroncio y magnesio. El metal de las tierras raras preferentemente se selecciona entre lantano, cerio, praseodimio o neodimio. Más preferentemente dicho metal de las tierras raras es lantano.

55 Más preferentemente dicho catalizador contiene un silicato o un sulfato de sodio, potasio, calcio o bario. Lo más preferentemente comprende sulfato de calcio o de bario e, incluso más preferentemente, sulfato de calcio.

60 De acuerdo con una realización particular, el catalizador de hidrólisis también comprende un metal seleccionado entre níquel, cobalto, molibdeno y wolframio.

65 De acuerdo con otra variante del proceso de acuerdo con la invención, el catalizador de hidrólisis usado en la etapa b) comprende del 60 % en peso al 99,8 % en peso de óxido de titanio o alúmina con respecto al peso del catalizador, y también un metal seleccionado entre níquel, cobalto, molibdeno y wolframio, individualmente o en forma de mezcla.

De acuerdo con una variante preferida, el catalizador de hidrólisis comprende:

- óxido de titanio o alúmina en una cantidad entre el 60 y el 99,8 % en peso con respecto al peso del catalizador,
- al menos un metal seleccionado entre níquel, cobalto, molibdeno y wolframio en una cantidad, expresada como óxido, comprendida entre el 0,2 % en peso y el 40 % en peso, preferentemente entre el 1 % en peso y el 25 % en peso con respecto al peso del catalizador.

De acuerdo con una variante incluso más preferida, dicho catalizador de hidrólisis comprende níquel y molibdeno o cobalto y molibdeno soportado sobre un soporte de óxido de titanio.

De acuerdo con otra variante muy preferida, el catalizador de hidrólisis usado en la etapa b) comprende:

- níquel en una cantidad, expresada como % en peso de óxido, comprendida entre el 0,5 y el 15 % en peso, preferentemente entre el 1 % y el 8 % en peso con respecto al peso del catalizador;
- cobalto en una cantidad, expresada como % en peso de óxido, comprendida entre el 0 y el 10 % en peso, preferentemente entre el 0,5 % y el 5 % en peso con respecto al peso del catalizador;
- molibdeno o wolframio en una cantidad, expresada como % en peso de óxido, comprendida entre el 1 y el 18 % en peso, preferentemente entre el 5 % y el 15 % en peso con respecto al peso del catalizador;
- óxido de titanio en una cantidad, expresada como % en peso de óxido, comprendida entre el 60 y el 98,5 % en peso, con respecto al peso del catalizador, preferentemente entre el 70 % y el 98 % en peso.

Preferentemente el óxido de titanio tiene una estructura cristalográfica rutilo o anatasa.

El catalizador se puede preparar mediante cualquier medio técnico conocido por el experto en la materia, y en particular mediante la impregnación de precursores de níquel, cobalto, molibdeno, sulfato o silicato de un metal alcalino o alcalino-térreo o de un metal de las tierras sobre el soporte moldeado previamente.

Esta impregnación se puede realizar, por ejemplo, de acuerdo con el método conocido por el experto en la materia con el término de "impregnación seca", donde se introduce la cantidad exacta de elementos deseados en forma de sales solubles en el disolvente seleccionado, por ejemplo agua desmineralizada, para así rellenar los poros del soporte con tanta exactitud como sea posible.

A continuación, el soporte impregnado se puede secar, preferentemente a una temperatura entre 20 °C y 200 °C, más preferentemente entre 40 °C y 180 °C. A continuación en general se lleva a cabo una calcinación al aire o en oxígeno diluido, y la temperatura de calcinación en general se encuentra entre 200 °C y 550 °C, preferentemente entre 300 °C y 500 °C.

Breve descripción de las figuras

Tanto estos como otros aspectos de la invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de realizaciones particulares de la invención, y con referencia a los dibujos acompañantes, donde:

- La Figura 1 muestra una primera realización del proceso de acuerdo con la invención.
- La Figura 2 muestra una segunda realización del proceso de acuerdo con la invención.
- La Figura 3 muestra una tercera realización del proceso de acuerdo con la invención.

Las figuras no están representadas a escala. En general, en las figuras, los mismos elementos están indicados con números de referencia idénticos.

Con referencia a la Figura 1, el proceso supone un primer reactor 1 que contiene un catalizador para la hidrogenación de compuestos insaturados, preferentemente un catalizador de hidrogenación selectivo. En esta realización se puede usar cualquiera de los catalizadores de hidrogenación descritos previamente.

Como se muestra en la Figura 1, la alimentación gaseosa a tratar se introduce en el reactor 1 a través de la línea 3, mientras que, si es necesario, en el reactor 1 a través de la línea 4 se puede introducir una cantidad adicional de hidrógeno, suplementando al hidrógeno presente inicialmente en el gas a tratar.

La cantidad total de hidrógeno presente en el gas a tratar y el hidrógeno añadido opcionalmente es tal que la relación molar entre el hidrógeno y los compuestos hidrocarbonados insaturados a hidrogenar es superior a la cantidad estequiométrica y preferentemente se encuentra entre 1 y 3000 mol por mol y preferentemente entre 300 y 2000 mol por mol.

La etapa de hidrogenación en general se lleva a cabo a una presión comprendida entre 0,1 y 5 MPa, preferentemente entre 0,5 y 3 MPa, a una temperatura comprendida entre 100 y 400 °C, preferentemente entre 150 °C y 250 °C, y un volumen catalítico con respecto a la cantidad de gas a tratar de 1 m³ de catalizador por 1000 a

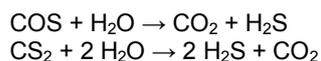
4000 Nm³/h de gas a tratar, es decir, un VVH entre 1000 y 4000 h⁻¹.

Con referencia a la Figura 1, el efluente que sale del reactor de hidrogenación a continuación se pasa al reactor de hidrólisis 2 a través de la línea 5, donde se lleva a cabo la conversión de los compuestos COS y CS₂ que contienen azufre en H₂S sobre un catalizador específico en presencia de agua.

Si el contenido de agua en la alimentación no es suficiente, entonces se puede introducir agua adicional a través de la línea 6, para así llevar a cabo la hidrólisis con un exceso de agua con respecto a las moléculas hidrolizables (COS, CS₂, HCN).

En esta realización se puede usar cualquier catalizador de hidrólisis descrito previamente.

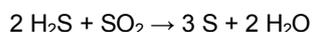
Las reacciones que tienen lugar durante esta etapa se pueden representar mediante las siguientes reacciones:



La etapa de hidrólisis normalmente se lleva a cabo a una presión comprendida entre 0,1 y 5 MPa, preferentemente comprendida entre 0,5 y 3 MPa, a una temperatura comprendida entre 100 y 400 °C, preferentemente comprendida entre 150 °C y 250 °C, y un volumen catalítico con respecto a la cantidad de gas a tratar de 1 m³ de catalizador por 1000 a 4000 Nm³/h de gas a tratar, es decir, un VVH comprendido entre 1000 y 4000 h⁻¹.

La hidrólisis se lleva a cabo en presencia de exceso de agua con respecto a las moléculas a hidrolizar. Preferentemente la reacción se lleva a cabo con una relación molar de agua a productos hidrolizables comprendida entre 5 y 1000 mol por mol, y más preferentemente comprendida entre 10 y 500 mol por mol.

El efluente gaseoso tratado en el reactor de hidrólisis 2 a continuación se extrae y se conduce a través de la línea 7 a un intercambiador de calor 8, por ejemplo una torre de refrigeración, para así refrigerar el gas tratado. El gas tratado y refrigerado se transfiere mediante la línea 9 a un separador líquido/gas 10. El agua de condensación líquida se recupera en el fondo del separador 10, mientras que el gas empobrecido en H₂O y que contiene H₂S se conduce a través de la línea 11 a una unidad de tratamiento 12, que por ejemplo puede ser una unidad para el atrapamiento de H₂S o una unidad para la conversión de H₂S, que por ejemplo oxida el H₂S para formar azufre elemental:



De acuerdo con la invención, las dos reacciones de hidrogenación e hidrólisis de la alimentación a tratar se pueden llevar a cabo en el mismo reactor que comprende un primer lecho catalítico de hidrogenación y un segundo lecho catalítico de hidrólisis, los lechos que se disponen el uno con respecto al otro en el reactor de manera que la alimentación gaseosa a tratar entre en contacto con el lecho catalítico de hidrogenación antes que el lecho catalítico de hidrólisis, como se muestra en la Figura 2.

Con referencia a la Figura 2, la segunda realización emplea un único reactor 1 en el cual se llevan a cabo las reacciones catalíticas de hidrogenación e hidrólisis. Para este fin, el reactor comprende dos lechos catalíticos 13 y 14, respectivamente, para la hidrogenación y la hidrólisis. Estos dos lechos pueden estar separados entre sí por un espacio interno o por el contrario pueden estar seguidos, sin ningún espacio intermedio. Los lechos catalíticos 13 y 14 están dispuestos en el reactor 1 de tal manera que la alimentación a tratar entre en contacto en primer lugar con el lecho catalítico de hidrogenación 13 y a continuación con el lecho catalítico de hidrólisis.

Para llevar a cabo la hidrogenación de la alimentación gaseosa que se introduce a través de la línea 3, opcionalmente se puede implementar un suministro de hidrógeno adicional por medio de la línea 4 situada aguas arriba del lecho catalítico 13. Si fuera necesario, un espacio interno separa los lechos catalíticos 13 y 14, para así disponer en este espacio de un punto de inyección para la adición de agua adicional necesaria para la reacción de hidrólisis mediante la línea 6.

Las condiciones operativas usadas para las dos reacción es catalíticas y descritas con referencia a la Figura 1 son aplicables a esta segunda realización. En esta realización también se puede usar cualquier catalizador de hidrogenación o hidrólisis descrito anteriormente.

De una forma similar a la realización de la Figura 1, el efluente gaseoso procedente de la hidrólisis catalítica se extrae del reactor 1 y se transporta a través de la línea 5 hacia un intercambiador de calor 8 y a continuación a un matraz de separación 10 a través de la línea 9. El agua de condensación se extrae del fondo del matraz de separación 10 y un gas cargado con H₂S se descarga de la cabeza del matraz y se transfiere a una unidad 12 para el atrapamiento o la conversión del H₂S.

La tercera realización del proceso de acuerdo con la invención está representada en la Figura 3 y difiere básicamente de las realizaciones de las Figuras 1 y 2 porque comprende una etapa de separación gas/líquido previa que se lleva a cabo sobre el gas a tratar. De hecho, es importante eliminar esencialmente el exceso de agua y/o los compuestos orgánicos líquidos opcionales disueltos o no en la fase gaseosa para así reducir el volumen de la alimentación a tratar, mientras se mantiene un exceso de agua para llevar a cabo la reacción de hidrólisis.

En este caso, como se muestra en la Figura 3, el gas a tratar, que en general está caliente, se pasa a través de la línea 20 a un intercambiador de calor 21, en donde se refrigera, y a continuación se pasa a través de la línea 22 a un matraz de separación 23. En el matraz 23 se separan dos fases, en concreto una fase gaseosa en la cabeza del matraz y una fase líquida en el fondo que contiene el agua de la alimentación. El gas separado de este líquido y opcionalmente de una parte del agua disuelta que sale del matraz de separación 23 se pasa a través del conducto 25 a un compresor 26, donde se comprime.

Como se muestra en la Figura 3, el gas comprimido opcionalmente se somete a una etapa de calentamiento mediante un intercambiador de calor 28 opcional, que si está presente, está provisto de un fluido caliente. Este fluido caliente, preferentemente y de acuerdo con el ejemplo de la Figura 3, es el efluente gaseoso caliente que sale de la zona de reacción de hidrogenación e hidrólisis 32. El gas comprimido y calentado previamente se puede calentar opcionalmente hasta la temperatura operativa por medio de una unidad de calentamiento opcional 30, por ejemplo, un intercambiador de calor, antes de que se introduzca en la zona de reacción 32, donde se llevan a cabo las reacciones de hidrogenación e hidrólisis de acuerdo con el proceso de la invención. El efluente caliente que sale de la zona de reacción 32 se descarga a través de la línea 33 y se introduce en el intercambiador de calor 28 para calentar el gas a tratar. Después de que se haya refrigerado por contacto con el gas a tratar, el gas tratado rico en H₂S opcionalmente se puede pasar a través de la línea 34 hacia un segundo condensador 35 opcional, por ejemplo una torre de refrigeración, y/u opcionalmente hacia un intercambiador de calor 36 también opcional. Esta refrigeración permite el ajuste de la temperatura del flujo a una temperatura compatible con los posibles tratamientos aguas arriba. Así, el flujo refrigerado a continuación se puede tratar en particular en una unidad (no mostrada) para el atrapamiento de H₂S o la conversión de H₂S en azufre elemental.

Ejemplos

Los Ejemplos 1 (comparativo), 2 y 3 (de acuerdo con la invención) se refieren a la eficacia de la conversión de los compuestos de azufre en forma de H₂S de una alimentación A típica cuya composición se muestra en la Tabla 1. La alimentación A corresponde a un efluente que sale de una unidad de producción de negro de humo y comprende compuestos de azufre y nitrógeno (COS, CS₂ y HCN) y acetileno. El Ejemplo 1 se lleva a cabo de acuerdo con el proceso descrito en la patente de Estados Unidos 5.466.427.

Los Ejemplos 2 y 3 se llevan a cabo de acuerdo con el proceso de la invención, que comprende al menos una primera etapa a) para la hidrogenación de los compuestos hidrocarbonados insaturados presentes en la alimentación A, seguido de una etapa b) para la hidrólisis catalítica de los compuestos de azufre y nitrógeno (COS y/o CS₂ y HCN) presentes en el efluente que sale de la etapa a).

Tabla 1. Composición de la alimentación A

Composición de la alimentación A	Contenido (% en volumen)
CS ₂	0,08
HCN	0,05
COS	0,013
SO ₂	0,007
H ₂ S	0,15
CH ₄	0,3
C ₂ H ₂	0,3
CO	8
H ₂	9
CO ₂	2
H ₂ O	45
O ₂	0,1
N ₂	35

La alimentación gaseosa a tratar por tanto contiene una cantidad no despreciable de acetileno de hasta el 0,3 % en volumen.

Ejemplo 1 (comparativo)

La alimentación A se pasa directamente junto con agua hacia un reactor para la hidrólisis de los compuestos COS y CS₂ (dimensiones del reactor: 2 cm de diámetro, 10 cm de altura) que contiene un catalizador preparado mediante la impregnación de un soporte a base de dióxido de titanio (TiO₂) en forma de extruidos cilíndricos con un diámetro de

3,2 mm y una longitud media de 6,7 mm, sobre los que se depositan níquel y molibdeno. El catalizador tiene la siguiente composición: 2,5 % en peso de óxido de níquel (NiO), 9,0 % en peso de trióxido de molibdeno (MoO₃) y 88,5 % en peso de dióxido de titanio. El porcentaje en peso se expresa con respecto al peso total del catalizador.

5 Las condiciones operativas para la reacción catalítica de hidrólisis son las siguientes:

- temperatura (°C): 220
- presión (MPa): 0,2
- VVH (h⁻¹): 3600

10 • contenido total de agua: 45 % en volumen

La composición del efluente que sale del reactor se analiza (mediante cromatografía de gases). Los resultados obtenidos después de 48 horas de funcionamiento se muestran en la Tabla 2.

15 Tabla 2: Composición del efluente gaseoso que sale de la etapa de hidrólisis

Composición del efluente que sale del reactor	Contenido (% en volumen)
CS ₂	0,07
HCN	0,03
COS	0,005
SO ₂	0,005
H ₂ S	0,16
CH ₄	0,3
C ₂ H ₂	0,3
CO	8
H ₂	9
CO ₂	2
H ₂ O	45
O ₂	no determinado
N ₂	35
NH ₃	0,02

Después de 48 horas de funcionamiento se observa una reducción del contenido de CS₂ del orden de apenas el 12 %. En contraste, se constata una reducción del contenido de COS del 61 %. Así, el catalizador de hidrólisis presenta una baja actividad de hidrólisis para el disulfuro de carbono cuando la reacción se lleva a cabo con un gas que contiene compuestos orgánicos insaturados (en este caso, acetileno).

20

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)

La misma alimentación A cuya composición se proporciona en la Tabla 1 en primer lugar se pasa a un primer reactor de hidrogenación de acuerdo con la etapa a) de la invención. El catalizador de hidrogenación usado en la etapa a) está constituido por el 0,28 % en peso de Pd sobre un soporte que consta de alúmina gamma aglomerada en forma de esferas de 1,7 mm de diámetro. La etapa a) se lleva a cabo en las siguientes condiciones operativas:

25

- temperatura (°C): 220
- presión (MPa): 0,2
- VVH (h⁻¹): 3200
- contenido de H₂ en la alimentación: 9 % en volumen, no se añade hidrógeno adicional

30

El efluente que sale de la etapa a) se analiza después de 48 horas de funcionamiento según el método descrito en el Ejemplo 1 y tiene la composición proporcionada en la Tabla 3.

35

Tabla 3: Composición del efluente de la etapa de hidrogenación

Efluente que sale de la etapa a)	Contenido (% en volumen)
CS ₂	0,07
HCN	0,005
COS	0,008
SO ₂	0,001
H ₂ S	0,18
CH ₄	0,3
C ₂ H ₂	< 0,01
C ₂ H ₆	0,3
CO	7,8
H ₂	9
CO ₂	2,1

Efluente que sale de la etapa a)	Contenido (% en volumen)
H ₂ O	45
O ₂	< 0,001
N ₂	35

Así, la etapa de hidrogenación ha permitido reducir considerablemente la concentración de acetileno, con la correspondiente formación de etano.

5 El efluente que sale de la etapa a) a continuación se pasa a un segundo reactor de acuerdo con la etapa b) de la invención. El catalizador usado en la etapa b) consiste en el 91 % en peso de TiO₂ y el 9 % en peso de CaSO₄. La etapa b) se lleva a cabo bajo las siguientes condiciones operativas:

- temperatura (°C): 220
- presión (MPa): 0,2
- VVH (h⁻¹): 2000
- contenido de agua en la alimentación: 45 % en volumen (no se añade agua adicional)

15 La composición del efluente que sale de la etapa b) se proporciona en la Tabla 4.

Tabla 4: Composición del efluente procedente de la etapa de hidrólisis

Efluente que sale de la etapa b)	Contenido (% en volumen)
CS ₂	0,01
HCN	< 0,001
COS	0,005
SO ₂	0,001
H ₂ S	0,30
CH ₄	0,3
C ₂ H ₂	< 0,01
C ₂ H ₆	0,3
CO	7,8
H ₂	9
CO ₂	2,1
H ₂ O	45
O ₂	< 0,001
N ₂	35

20 Se comprueba que la etapa de hidrogenación que se lleva a cabo sobre el gas residual tiene un efecto positivo sobre el rendimiento de hidrólisis de los compuestos de CS₂. Así, se obtiene una reducción del contenido de CS₂ del orden del 86 %. Por tanto se puede concluir que el pretratamiento del gas para reducir la concentración de compuestos orgánicos insaturados permite que se mantenga una mejor actividad de hidrólisis de los disulfuros de carbono.

Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención)

25 La alimentación A descrita en la Tabla 1 en primer lugar se pasa a un primer reactor de acuerdo con la etapa a) de la invención. El catalizador de hidrogenación usado en la etapa a) está constituido por el 0,28 % en peso de sobre un soporte que consta de alúmina gamma aglomerada en forma de esferas de 1,7 mm de diámetro. La etapa a) se lleva a cabo en las siguientes condiciones operativas:

- temperatura (°C): 220
- presión (MPa): 0,2
- VVH (h⁻¹): 3200
- contenido de H₂ en la alimentación: 9 % en volumen, no se añade hidrógeno adicional

35 Se analiza la composición del efluente que sale de la etapa a) después de 48 horas de funcionamiento según el método descrito en el Ejemplo 1. La composición del efluente que sale de la etapa a) se proporciona en la Tabla 5.

Tabla 5: Composición del efluente de la etapa de hidrogenación

Efluente que sale de la etapa a)	Contenido (% en volumen)
CS ₂	0,07
HCN	0,005
COS	0,008
SO ₂	0,001
H ₂ S	0,18
CH ₄	0,3

Efluente que sale de la etapa a)	Contenido (% en volumen)
C ₂ H ₂	< 0,01
C ₂ H ₆	0,3
CO	7,8
H ₂	9
CO ₂	2,1
H ₂ O	45
O ₂	< 0,001
N ₂	35

El tratamiento previo de hidrogenación del gas de la alimentación por tanto permite la conversión del acetileno en etano y en consecuencia permite reducir el contenido de acetileno hasta un valor inferior al 0,01 % en volumen.

- 5 El efluente que sale de la etapa a) a continuación se pasa y se trata en un segundo reactor de acuerdo con la etapa b) de la invención. El catalizador usado en la etapa b) es el que se describe en el Ejemplo 1. El catalizador tiene la siguiente composición (expresada con respecto al peso total de catalizador): 2,5 % en peso de óxido de níquel (NiO), 9,0 % en peso de trióxido de molibdeno (MoO₃) y 88,5 % en peso de dióxido de titanio.
- 10 Las condiciones operativas de esta etapa b) son las siguientes:
- temperatura (°C): 220
 - presión (MPa): 0,2
 - VVH (h⁻¹): 2000
- 15 • contenido de agua en la alimentación: 45 % en volumen y por consiguiente no se añade agua adicional

La composición del efluente que sale de la etapa b) se analiza de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

20 Tabla 6: Composición del efluente procedente de la etapa de hidrólisis

Efluente que sale de la etapa b)	Contenido (% en volumen)
CS ₂	0,01
HCN	< 0,001
COS	0,005
SO ₂	0,001
H ₂ S	0,30
CH ₄	0,3
C ₂ H ₂	< 0,01
C ₂ H ₆	0,3
CO	4,6
H ₂	12,2
CO ₂	5,3
H ₂ O	42
O ₂	< 0,001
N ₂	35

- 25 Los análisis muestran que la etapa de hidrogenación previa prevista para saturar los compuestos orgánicos insaturados permite que se mantenga el rendimiento catalítico del catalizador, en particular, la actividad hidrolítica con respecto a los sulfuros de carbono.

Aquí también se obtiene una reducción en el contenido CS₂ del orden del 87 % y del COS del orden del 61 %.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para el tratamiento de un gas que contiene de 10 ppm en volumen al 0,5 % en volumen de al menos uno de los compuestos COS y CS₂ y de 30 ppm en volumen al 5 % en volumen de compuestos hidrocarbonados insaturados, comprendiendo dicho proceso las siguientes etapas:
- 5
- a) se lleva a cabo una hidrogenación (1) de los compuestos hidrocarbonados insaturados a parafinas poniendo en contacto dicho gas con un catalizador de hidrogenación en presencia de hidrógeno a una temperatura comprendida entre 100 y 400 °C, para así proporcionar un efluente empobrecido en compuestos hidrocarbonados insaturados, comprendiendo el catalizador de hidrogenación al menos un metal seleccionado entre paladio, platino, níquel y cobalto depositado sobre un soporte poroso,
- 10
- b) se lleva a cabo una hidrólisis catalítica (2) del COS y/o CS₂ presentes en el efluente gaseoso procedente de la etapa a) en presencia de agua para así proporcionar un efluente rico en H₂S, poniendo en contacto el efluente que procede de la etapa a) con un catalizador de hidrólisis, comprendiendo el catalizador de hidrólisis alúmina u óxido de titanio.
- 15
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde el catalizador de hidrogenación contiene platino, expresado como metal, en una cantidad comprendida entre el 0,02 % en peso y el 4 % en peso con respecto al peso del catalizador.
- 20
3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde el catalizador de hidrogenación contiene paladio, expresado como metal, en una cantidad comprendida entre el 0,05 % en peso y el 5 % en peso con respecto al peso del catalizador.
- 25
4. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde el catalizador de hidrogenación contiene níquel, expresado como óxido, en una cantidad comprendida entre el 0,5 % en peso y el 15 % en peso con respecto al peso del catalizador.
- 30
5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde el catalizador de hidrogenación contiene cobalto, expresado como óxido, en una cantidad comprendida entre el 0,5 % en peso y el 15 % en peso con respecto al peso del catalizador.
- 35
6. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el catalizador de hidrogenación también contiene molibdeno, expresado como óxido, en una cantidad comprendida entre el 1 % en peso y el 20 % en peso con respecto al peso del catalizador.
- 40
7. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el catalizador de hidrólisis también contiene al menos un 1 % en peso, preferentemente entre el 0,5 % en peso y el 10 % en peso de al menos un sulfato o silicato de un metal alcalino o un metal alcalino-térreo o de las tierras raras.
- 45
8. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, donde el catalizador de hidrólisis también contiene un metal seleccionado entre níquel, cobalto, molibdeno y wolframio.
- 50
9. Proceso de acuerdo con la reivindicación 8, donde el catalizador comprende:
- óxido de titanio o alúmina en una cantidad comprendida entre el 60 % en peso y el 99,8 % en peso con respecto al peso del catalizador,
 - al menos un metal seleccionado entre níquel, cobalto, molibdeno y wolframio, expresado como óxido, en una cantidad comprendida entre el 0,2 % en peso y el 40 % en peso, preferentemente entre el 1 % en peso y el 25 % en peso con respecto al peso del catalizador.
- 55
10. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde las etapas a) y b) se llevan a cabo en el mismo reactor que comprende un lecho catalítico de hidrogenación (13) y un lecho catalítico de hidrólisis (14), disponiéndose los lechos (13, 14) el uno con respecto al otro en el reactor de manera que el gas a tratar entre en contacto con el lecho catalítico de hidrogenación (13) antes que el lecho catalítico de hidrólisis (14).
- 60
11. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la etapa a) se lleva a cabo a una presión comprendida entre 0,1 y 5 MPa y un VVH comprendido entre 1000 y 4000 h⁻¹.
- 65
12. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la etapa b) se lleva a cabo a una presión comprendida entre 0,1 y 5 MPa y un VVH comprendido entre 1000 y 4000 h⁻¹.
13. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una etapa c) donde el efluente rico en H₂S que sale de la etapa b) se trata en una unidad para el atrapamiento del H₂S o para la conversión del H₂S en azufre elemental.

14. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde se realiza una separación líquido/gas del gas a tratar antes de llevar a cabo la etapa a) de hidrogenación.

5 15. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el gas a tratar se obtiene a partir de unidades de gasificación de carbón o de coque de petróleo o incluso de biomasa o a partir de hornos de calcinación de unidades de producción de negro de humo.

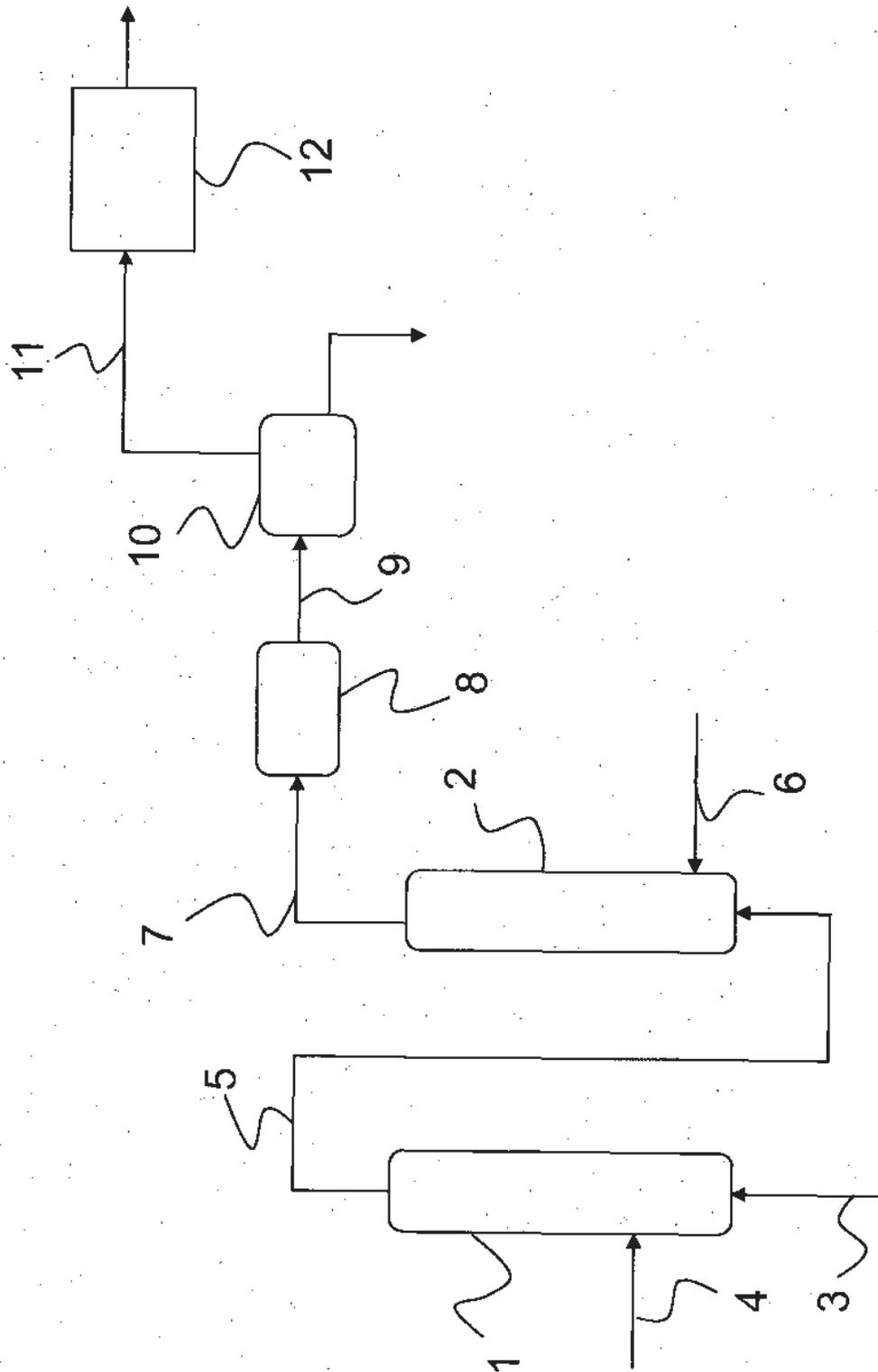


Fig. 1

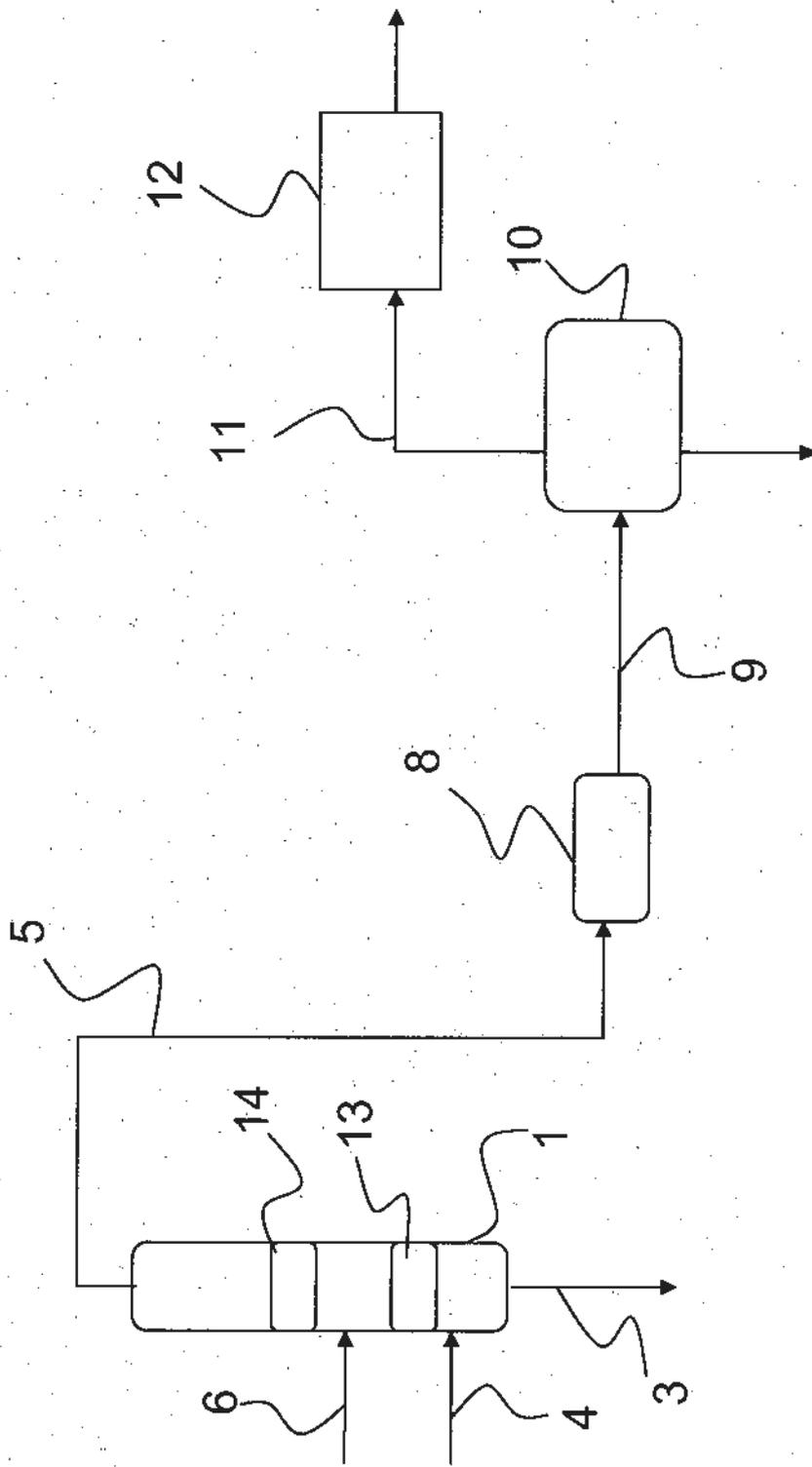


Fig. 2

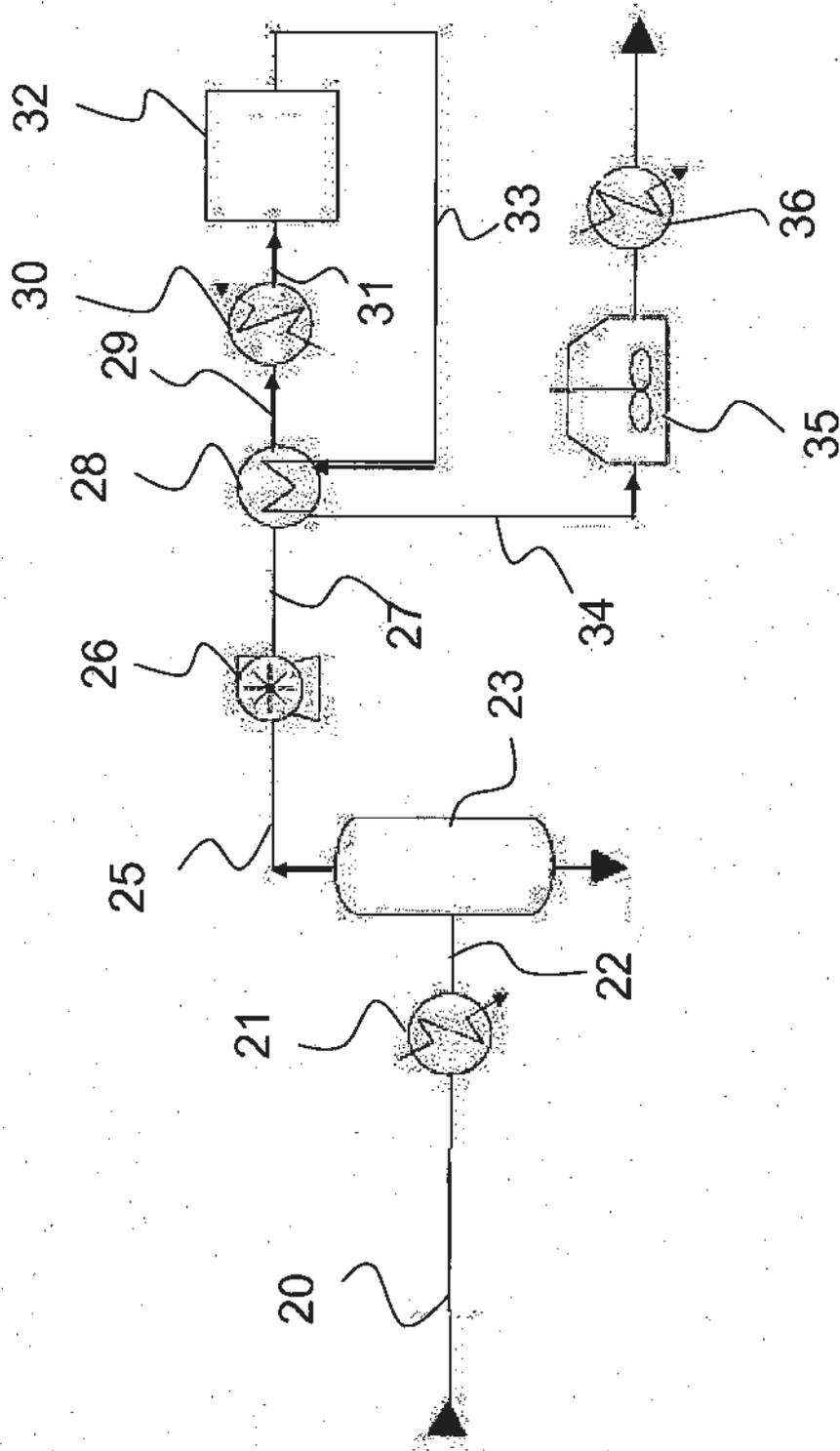


Fig. 3