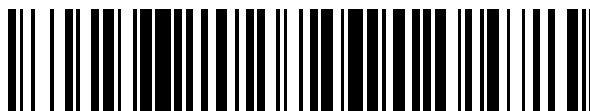


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 131**

51 Int. Cl.:

C10K 1/00 (2006.01)
C10J 3/00 (2006.01)
C10K 1/10 (2006.01)
C10K 1/20 (2006.01)
C10K 1/34 (2006.01)
C10K 3/04 (2006.01)
C10K 3/06 (2006.01)
C10G 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.10.2013 PCT/FR2013/052600**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.05.2014 WO14068253**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.10.2013 E 13801633 (2)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2017 EP 2914701**

54 Título: **Procedimiento mejorado de conversión de una carga que contiene biomasa para la producción de hidrocarburos mediante la síntesis Fischer-Tropsch**

30 Prioridad:

31.10.2012 FR 1202944

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.10.2017

73 Titular/es:

**IFP ÉNERGIES NOUVELLES (IFPEN) (14.3%)
 1 & 4, avenue de Bois-Préau
 92852 Rueil-Malmaison Cedex, FR;
 AXENS (14.3%);
 BIONEXT (14.3%);
 COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
 AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (14.3%);
 SOFIPROTEOL (14.3%);
 THYSSENKRUPP UHDE GMBH (14.3%) y
 TOTAL RAFFINAGE CHIMIE (14.3%)**

72 Inventor/es:

**BOISSONNET, GUILLAUME; HECQUET, A-7 <59 @
 AVENIER, PRISCILLA; BOURNAY, LAURENT;
 CHICHE, DAVID; HERAUD, JEAN-PHILIPPE;
 LUCQUIN, ANNE CLAIRE; ULLRICH, NORBERT;
 FEDOU, STÉPHANE; FCI GG95I ž>l @9B/
 LEMAIRE, RAPHAEL y VIGUIE, JEANICHRISTOPHE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 640 131 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 mejorado de conversión de una carga que contiene biomasa para la producción de hidrocarburos mediante la síntesis Fischer-Tropsch

5 Campo de la invención

10 La presente invención tiene por objeto el aprovechamiento de biomasa, normalmente para la producción de hidrocarburos líquidos, biocombustibles y, opcionalmente, la producción de bases petroquímicas y/o de bases químicas y/o de hidrógeno.

15 Más en particular, la presente invención se refiere a un procedimiento integrado de conversión de una carga que contiene al menos una fracción de biomasa para la producción de hidrocarburos de síntesis mediante la reacción de Fischer-Tropsch, especialmente fracciones GPL (gas de petróleo licuado), nafta, gasolina, queroseno y gasóleo de alta calidad o bases lubricantes.

Técnica anterior

20 Un gran número de patentes describen cadenas de producción de hidrocarburos de síntesis por medio de la síntesis Fischer-Tropsch a la que van asociadas con frecuencia etapas de hidrotratamiento y de isomerización de los cortes de hidrocarburos obtenidos de esta síntesis.

25 Uno de los principales problemas encontrados por el experto en la materia, más en particular durante el tratamiento de una carga que comprende biomasa, es que esta última presenta contenidos muy elevados de compuestos halogenados. Los compuestos halogenados presentes en el gas de síntesis pueden generar una corrosión acelerada de las instalaciones en las que se aplican. Estas impurezas halogenadas pueden también envenenar los catalizadores usados en los procedimientos de síntesis Fischer-Tropsch, aunque también los catalizadores usados en la reacción de conversión del monóxido de carbono con vapor, denominada también reacción de "Water Gas Shift" según la terminología anglosajona.

30 Otros problemas encontrados por el experto en la materia en el campo de la invención se refieren a la mejora de los rendimientos de producción y los rendimientos energéticos y económicos de la cadena de producción a escala industrial respetando a la vez las limitaciones medioambientales cada vez más severas.

35 La patente US 7 741 377 describe un procedimiento de producción de hidrocarburos parafínicos mediante la síntesis Fischer-Tropsch a partir de una carga de sólidos carbonados, utilizando un gasificador que contiene un equipo de refrigeración integrado que permite enfriar a una temperatura comprendida entre 500 y 900 °C el gas de síntesis obtenido del gasificador mediante la inyección de un agente de refrigeración gaseoso o líquido, seguido del enfriamiento de dicho gas de síntesis a una temperatura inferior a 500 °C mediante contacto directo con agua. Esta patente describe igualmente una etapa de conversión del monóxido de carbono con vapor sobre al menos una parte del flujo de gas de síntesis purificado. La patente US 7 741 377 enseña que la parte del flujo de gas de síntesis no sometida a la reacción de conversión del monóxido de carbono con vapor se lava opcionalmente con agua.

45 La solicitud de patente WO 2008/113766 describe un procedimiento de producción de hidrocarburos mediante la síntesis Fischer-Tropsch que consiste en una primera etapa de conversión de un flujo gaseoso que comprende metano mediante oxidación parcial a una primera mezcla de hidrógeno y de monóxido de carbono ($H_2 + CO$); paralelamente, una etapa de conversión de un flujo de biomasa sólida o líquida mediante oxidación parcial a una segunda mezcla $H_2 + CO$; una etapa de reacción de conversión del monóxido de carbono con vapor sobre dicha segunda mezcla antes de la etapa de síntesis Fischer-Tropsch propiamente dicha. La solicitud de patente WO 50 2008/113766 enseña que la primera mezcla de hidrógeno y de monóxido de carbono se puede combinar con la segunda mezcla de hidrógeno y de monóxido de carbono obtenida de la reacción de conversión del monóxido de carbono con vapor antes de la etapa de síntesis Fischer-Tropsch. El documento WO 2007/134075 divulga un procedimiento y una instalación de producción de hidrocarburos mediante la síntesis Fischer-Tropsch de un sintegas obtenido de la gasificación de biomasa. En el caso de la presente invención, el solicitante propone un nuevo procedimiento que presenta una integración óptima de diferentes etapas que permite conseguir rendimientos de producción mejorados y mejores rendimientos energéticos y económicos (eficacia energética, coste de producción...) respetando a la vez las limitaciones medioambientales tales como las emisiones de gases de efecto invernadero impuestas a umbrales cada vez más bajos. El procedimiento de la invención integra en particular en la cadena del procedimiento una etapa de fraccionamiento del gas de síntesis obtenido del gasificador en al menos dos efluentes, 60 una primera parte y una parte complementaria, en el que dicha primera parte se somete a una etapa de eliminación de los compuestos halogenados, en particular del cloro, sobre al menos un lecho protector apropiado antes de ser enviada a una etapa de conversión del monóxido de carbono con vapor; y dicha parte complementaria se somete a una etapa de hidrólisis catalítica del COS y del HCN antes de una etapa de recombinación de los dos efluentes tratados.

65

Breve descripción de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento integrado de producción de hidrocarburos líquidos a partir de una carga que contiene al menos una fracción de biomasa y, opcionalmente, al menos una fracción de otra carga, comprendiendo dicho procedimiento al menos las etapas siguientes:

a) una etapa de pretratamiento de la fracción de biomasa y, opcionalmente, de la otra u otras fracciones, que comprende al menos una de las operaciones a1), a2), a4):

- a1) secado,
- a2) torrefacción,
- a4) molienda,

b) una etapa opcional de combinación de la fracción de biomasa pretratada y de la otra u otras fracciones de carga pretratadas o no,

c) una etapa de gasificación del efluente obtenido de la etapa b) y/o de la fracción pretratada obtenida de la etapa a) y, opcionalmente, de al menos una fracción de otra carga introducida directamente en la etapa de gasificación en un reactor de flujo arrastrado,

d) una etapa de acondicionamiento del gas de síntesis obtenido de la etapa c) que comprende:

- una etapa d1) de lavado con agua y de fraccionamiento de dicho gas de síntesis en al menos dos efluentes: una primera parte y una parte complementaria,
- una etapa d2) de eliminación de los compuestos halogenados haciendo pasar dicha primera parte sobre al menos un lecho protector adaptado,
- una etapa d3) de conversión del monóxido de carbono con vapor efectuada sobre el efluente obtenido de la etapa d2),
- una etapa d4) de hidrólisis catalítica de los compuestos COS y HCN contenidos en dicha parte complementaria del efluente obtenido de la etapa d1) a H₂S y NH₃,

e) una etapa de recombinación de al menos una fracción de cada uno de los efluentes obtenidos de las etapas d3) y d4),

f) una etapa de lavado con agua del efluente recombinado obtenido de la etapa e) para eliminar las impurezas tales como NH₃ y HCl,

g) una etapa de eliminación de los gases ácidos contenidos en el efluente de la etapa f) mediante uno o más disolventes químicos o físicos, solos o como mezcla,

h) una etapa de purificación final sobre al menos un lecho protector que permite adsorber las trazas de impurezas restantes en el gas de síntesis obtenido de la etapa g) tales como H₂S, COS, HCN y NH₃,

i) una etapa de reacción catalítica de síntesis Fischer-Tropsch efectuada sobre el efluente obtenido de la etapa h).

En una variante del procedimiento de acuerdo con la invención, la etapa de pretratamiento comprende una operación de granulación a3) llevada a cabo tras la operación de torrefacción a2) y antes de la etapa de molienda a4). En otra variante, dicha operación de granulación a3) se lleva a cabo antes de la operación de torrefacción a2).

En una variante del procedimiento de acuerdo con la invención, el efluente obtenido de la etapa e) se somete previamente a una etapa k) de eliminación de los metales pesados sobre al menos un lecho protector adaptado.

Ventajosamente, de acuerdo con el procedimiento de la invención, al menos una fracción del efluente obtenido de la etapa d3) de conversión del monóxido de carbono con vapor se envía mezclado con dicha parte complementaria a la etapa de hidrólisis catalítica d4).

De acuerdo con el procedimiento de la invención, dicha otra fracción de carga comprende ventajosamente al menos una fracción de carga de hidrocarburos.

De acuerdo con el procedimiento de la invención, a la etapa i) de síntesis Fischer-Tropsch le sigue ventajosamente una etapa j) de hidrotreamiento y/o de isomerización de los cortes de hidrocarburos obtenidos de la etapa i).

La presente invención se refiere también a una instalación que permite llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención y que comprende:

- al menos una unidad de pretratamiento (a) de la carga, que comprende una unidad de secado, una unidad de torrefacción, opcionalmente una unidad de granulación, y una unidad de molienda;
- opcionalmente una unidad de combinación que comprende un conducto (b) que permite reunir los efluentes obtenidos de las diferentes unidades de pretratamiento;
- una unidad de gasificación (c) de los efluentes pretratados que comprende al menos un reactor de flujo arrastrado;
- una unidad de acondicionamiento del gas de síntesis que comprende:

- una unidad de lavado con agua y de fraccionamiento del flujo de gas que permite dividir el flujo del gas de síntesis en al menos dos efluentes;
- al menos un lecho protector que permite la eliminación de los compuestos halogenados sobre uno de dichos dos efluentes situado aguas arriba de una unidad de conversión del monóxido de carbono con vapor;
- 5 - una unidad de hidrólisis catalítica;
- una unidad de recombinación (e) de los efluentes obtenidos respectivamente de la unidad de conversión del monóxido de carbono con vapor y de la unidad de hidrólisis catalítica;
- una unidad de lavado con agua del efluente obtenido de la unidad de acondicionamiento del gas de síntesis;
- 10 - una unidad de eliminación de los gases ácidos contenidos en el efluente lavado;
- una unidad de purificación final del efluente lavado y desacidificado que comprende al menos un lecho protector;
- una unidad de reacción de síntesis catalítica Fischer-Tropsch.

15 La instalación de la invención comprende ventajosamente, además, al menos una unidad de hidrotratamiento y/o isomerización de los cortes de hidrocarburos obtenidos de la unidad de reacción de síntesis catalítica Fischer-Tropsch.

Breve descripción de las figuras

20 Las figuras 1 y 2 describen un esquema global del procedimiento de acuerdo con dos variantes preferidas del procedimiento de la invención.

25 La figura 1 describe una primera variante en la que los efluentes obtenidos de las unidades d3) y d4) son recombinados directamente en la etapa e).

La figura 2 describe una segunda variante en la que al menos una parte del efluente obtenido de la unidad d3) se envía mezclado con la parte complementaria, obtenida de la etapa d1) de lavado con agua y del fraccionamiento del gas de síntesis, a la unidad d4).

30 Descripción detallada de la invención

Tipos de cargas

35 El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo para una carga que comprende al menos una fracción de biomasa y, opcionalmente, al menos una fracción de otra carga. De acuerdo con la invención, se entiende por biomasa cualquier tipo de biomasa, preferentemente la biomasa de tipo sólido y, en particular, la biomasa de tipo lignocelulósico. Ejemplos no limitantes de tipos de biomasa se refieren, por ejemplo, a residuos de explotación agrícola (particularmente paja, rastrojos de maíz), residuos de explotación forestal, productos de explotación forestal, residuos de aserraderos, cultivos dedicados, por ejemplo, monte bajo de cultivo corto.

40 La carga del procedimiento de acuerdo con la invención puede comprender, además, al menos una fracción de otra carga, preferentemente al menos una fracción de carga de hidrocarburos gaseosa, sólida y/o líquida ("co-processing" según la terminología anglosajona). Dicha fracción de carga de hidrocarburos en el contexto de la presente invención se entiende que es una fracción de carga que puede contener ventajosamente al menos carbón, coque de petróleo ("petcoke" según la terminología anglosajona), gas natural, residuos petrolíferos, petróleos crudos, petróleos crudos descabezados, aceites desasfaltados, asfaltos de desasfaltado, derivados procedentes de la conversión del petróleo (como, por ejemplo: HCO/suspensión de FCC, GO pesado/VGO de coquización, residuo de viscorreducción o procedimiento térmico similares, etc...), arenas bituminosas o sus derivados, gas de esquisto y esquistos bituminosos o sus derivados, biomasa líquida (como, por ejemplo: aceite de colza, aceite de palma, aceite de pirólisis,...), biomasa en "slurry" según la terminología anglosajona correspondiente a una mezcla de biomasa líquida con una carga de hidrocarburos sólida. De acuerdo con el procedimiento de la invención, dicha fracción de carga de hidrocarburos puede ser una fracción de carga de hidrocarburos gaseosa, sólida, líquida o mezcla de las mismas.

55 La carga del procedimiento de acuerdo con la invención puede ser, por tanto, una carga que comprende al menos una fracción de biomasa sólida y, opcionalmente, al menos una fracción de otra carga gaseosa, sólida o líquida, sola o como mezcla.

60 De forma general, la carga utilizada en el procedimiento de la invención comprende al menos un 20 %, preferentemente al menos un 50 %, de forma preferente al menos un 70 %, y de forma más preferente al menos un 90 % de fracción de biomasa.

Las diferentes etapas del procedimiento de acuerdo con la invención se describen a continuación.

a) etapa de pretratamiento de la carga

5 La etapa a) de pretratamiento de la carga de acuerdo con la invención comprende al menos una de las operaciones de secado a1), de torrefacción a2), opcionalmente de granulación a3), de molienda a4) descritas a continuación. La carga introducida en el procedimiento de la invención también se puede precondicionar antes de dicha etapa de pretratamiento, por ejemplo, mediante una etapa que permite desestructurar la biomasa para incorporarla más fácilmente en las operaciones de secado a1), o de torrefacción a2), o de granulación a3), o de molienda a4). Cuando la fracción de carga de hidrocarburos es una fracción de carga de hidrocarburos gaseosa o líquida, esta se introduce de forma ventajosa directamente en la etapa c) de gasificación sin someterla a la etapa a) de pretratamiento.

a1) Operación de secado

15 La etapa a) de pretratamiento de la carga de acuerdo con la invención comprende una primera operación de secado a1) de la carga realizada ventajosamente a una temperatura comprendida entre 20 y 180 °C, de forma preferente entre 60 y 160 °C y, preferentemente entre 100 y 140 °C, durante un periodo de tiempo comprendido entre 5 y 180 minutos y, preferentemente, entre 15 y 60 minutos. A la entrada de la operación de secado a1), la carga comprende generalmente un contenido de agua comprendido entre un 15 y un 80 % en masa. El contenido de agua residual en la carga a la salida de la operación de secado es ventajosamente inferior a un 25 % en masa, de forma preferente inferior a un 15 % en masa y de forma más preferente inferior a un 10 % en masa. La operación de secado se puede llevar a cabo mediante cualquier medio conocido por el experto en la materia.

25 En una variante del procedimiento de acuerdo con la invención, la operación de secado a1) se lleva a cabo, al menos en parte, mediante la energía aportada por la combustión de gas natural.

30 En otra variante del procedimiento de acuerdo con la invención, la operación de secado a1) se lleva a cabo, al menos en parte, mediante la energía de combustión de la fracción gaseosa obtenida de la operación a2) de torrefacción lo que permite así reducir el consumo de gas natural en el procedimiento.

En otra variante del procedimiento de acuerdo con la invención, la operación de secado a1) se lleva a cabo, al menos en parte, mediante la energía de combustión de la fracción gaseosa obtenida de la etapa i) de síntesis Fischer-Tropsch lo que permite así reducir el consumo de gas natural en el procedimiento.

35 En una configuración ventajosa, es posible combinar al menos dos de las tres variantes descritas anteriormente.

a2) Operación de torrefacción

40 A la operación de secado de la carga de acuerdo con la invención le sigue una operación de torrefacción a2) llevada a cabo en un horno de torrefacción que produce un efluente de carga más friable y que, en consecuencia, necesita menos energía para ser molida finamente. La operación de torrefacción se lleva a cabo ventajosamente a una temperatura comprendida entre 220 y 350 °C, preferentemente entre 250 y 320 °C y, más preferentemente entre 270 y 300 °C, durante un periodo de tiempo comprendido entre 5 y 180 minutos y, preferentemente, entre 15 y 60 minutos, a una presión de operación absoluta comprendida preferentemente entre 0,1 y 15 bar, de forma preferente entre 0,1 y 10 bar y, de forma más preferente, entre 0,5 y 1,5 bar (1 bar = 0,1 MPa). La operación de torrefacción se realiza en un entorno en el que el contenido de oxígeno es ventajosamente inferior a un 10 % en volumen, de forma preferente inferior a un 8 % en volumen y preferentemente inferior a un 3 % en volumen.

50 La operación de torrefacción presenta la ventaja de disminuir el coste energético de la operación a4) de molienda y va acompañada de una pérdida de materia seca comprendida entre un 5 y un 40 % en masa, preferentemente entre un 10 y un 35 % en masa. No obstante, esta pérdida de materia seca va acompañada de una pérdida de poder calorífico mucho más limitado del orden de un 5 a un 20 %. A este respecto, la operación de torrefacción permite aumentar la densidad de energía de la biomasa, es decir, su energía por unidad de volumen.

55 La operación de torrefacción lleva, por otro lado, a la producción de gas que contiene agua, ácidos tales como ácido acético y ácido fórmico, aldehídos como furfural, alcoholes (metanol ...) CO, CO₂. Así, en una variante del procedimiento de acuerdo con la invención, estos gases se envían a una cámara de combustión donde se queman en presencia de aire y, opcionalmente, en presencia de gas natural. Dicha cámara de combustión puede ser independiente del horno de torrefacción. La energía de los gases que salen de dicha cámara de combustión se puede reciclar de acuerdo con la invención para el calentamiento del horno de torrefacción. En otra variante del procedimiento de acuerdo con la invención, se efectúa una integración térmica con la unidad de secado. En una configuración ventajosa, la fracción gaseosa obtenida de la etapa i) de síntesis Fischer-Tropsch se podrá utilizar, al menos en parte, como combustible en dicha cámara de combustión. Las integraciones energéticas mencionadas anteriormente se pueden llevar a cabo mediante cualquier medio o técnica conocidos por el experto en la materia.

65

a3) Operación opcional de granulación

De acuerdo con el procedimiento de la invención, la etapa de pretratamiento puede comprender una operación de granulación a3) llevada a cabo preferentemente tras la operación de torrefacción a2) y antes de la operación de molienda a4). En el caso de paja o material de hierba, la operación de granulación a3) se lleva a cabo ventajosamente antes de la operación de torrefacción a2). La operación a3) de granulación tiene por objeto dar a la carga forma de gránulos de tamaño y forma homogéneos y con una densidad aparente incrementada. Esta operación permite facilitar el transporte eventual de esta carga, así como su manipulación en la continuación del procedimiento.

De forma preferente, una molienda integrada con la operación de granulación a3) permitirá obtener partículas cuyo diámetro será inferior al diámetro del gránulo, preferentemente inferior al tercio del diámetro del gránulo a fin de favorecer la cohesión de las partículas durante la operación de granulación. A modo de ejemplo, la granulación permite aumentar la densidad aparente de 200 kg/m³ en el caso de partículas de madera hasta aproximadamente 600 kg/m³ para gránulos de madera.

a4) Operación de molienda

La operación de molienda a4) del procedimiento de acuerdo con la invención se efectúa en condiciones que permiten una reducción de la carga a partículas de tamaño adecuado para el tratamiento en una unidad de gasificación de flujo arrastrado (etapa c). A la salida de la operación de molienda a4), un 90 % de las partículas de carga presentan preferentemente un diámetro equivalente inferior a 300 micrómetros y un 90 % de las partículas de carga presentan preferentemente un diámetro equivalente superior a 1 micrómetro; de forma preferente, un 90 % de las partículas de carga presentan un diámetro equivalente inferior a 200 micrómetros y un 90 % de las partículas de carga presentan un diámetro equivalente superior a 5 micrómetros; y de forma más preferente, un 90 % de las partículas de carga presentan un diámetro equivalente inferior a 100 micrómetros y un 90 % de las partículas de carga presentan un diámetro equivalente superior a 10 micrómetros. El diámetro equivalente, representado por d_e, se define, por ejemplo, de acuerdo con la siguiente relación:

$$d_e = 6 \cdot \frac{V}{S}$$

siendo V el volumen de la partícula,

S la superficie de la esfera del mismo volumen que la partícula.

b) Etapa b) opcional de combinación

En el caso en el que la carga del procedimiento de acuerdo con la invención comprende además una fracción de otra carga, preferentemente una fracción de carga de hidrocarburos, esta última se puede pretratar de acuerdo con al menos una de las operaciones a1), a2), a3) y a4), independientemente del orden en el que se lleven a cabo las operaciones a1), a2), a3) y a4).

En una realización del procedimiento, las operaciones a1), a2), a3) y a4) se efectúan de forma sucesiva.

En una realización del procedimiento de la invención, dicha otra fracción de carga no se pretrata.

En una variante, dicha otra fracción de carga, preferentemente una fracción de carga de hidrocarburos, se pretrata de acuerdo con las operaciones a1) y a4).

Las operaciones a1), a2), a3) y a4) de la etapa de pretratamiento de dicha otra fracción de carga, preferentemente una fracción de carga de hidrocarburos, pueden ser comunes o no comunes a las operaciones a1), a2), a3), a4) de pretratamiento de la fracción de biomasa.

En el caso en el que la fracción de biomasa se pretrata por separado de la fracción de carga de hidrocarburos, es decir, en unidades diferentes, el procedimiento conlleva una etapa b) de combinación de los efluentes de cargas pretratadas. Dicha etapa b) de combinación puede intervenir a diversos niveles del proceso de pretratamiento de la carga según diferentes variantes del procedimiento de la invención.

En una variante del procedimiento de acuerdo con la invención, la fracción de biomasa y la fracción de carga de hidrocarburos se secan (a1), se torrefactan (a2), opcionalmente se granulan (a3), y se muelen (a4) por separado y se combinan (b) tras la molienda (a4), antes de la etapa c) de desgasificación.

En otra variante del procedimiento de acuerdo con la invención, la fracción de biomasa y la fracción de carga de hidrocarburos se secan (a1) por separado y se combinan antes de la torrefacción (a2). En tal caso, la operación de torrefacción se efectúa sobre el efluente obtenido de la etapa b) de combinación.

5 En otra variante del procedimiento de acuerdo con la invención, la fracción de biomasa y la fracción de carga de hidrocarburos se secan (a1), se torrefactan (a2) por separado y se combinan antes de la operación de molienda (a4).

10 En otra variante del procedimiento de acuerdo con la invención, la fracción de biomasa y la fracción de carga de hidrocarburos se secan (a1) por separado, a continuación, la fracción de biomasa se torrefacta (a2), después la fracción de carga de hidrocarburos secada y la fracción de biomasa secada y torrefactada se combinan antes de la operación de molienda (a4).

15 En otra variante del procedimiento de acuerdo con la invención, al menos tres de las cuatro operaciones de pretratamiento a1), a2), a3) y a4) de la carga de acuerdo con la invención se pueden llevar a cabo al mismo tiempo, preferentemente en una misma unidad de tratamiento.

20 La etapa de combinación b) presenta la ventaja de homogeneizar la carga dirigida al gasificador, de tener una cantidad de energía por unidad de tiempo estable y constante y de maximizar la conversión del carbono en la etapa de gasificación c).

c) Etapa c) de gasificación

25 De acuerdo con el procedimiento de la invención, a la etapa a) de pretratamiento de la carga o cargas, seguida opcionalmente por la etapa de combinación b), le sigue una etapa c) de gasificación.

30 La etapa de gasificación lleva a cabo una reacción de oxidación parcial que convierte la carga en un gas de síntesis que comprende principalmente monóxido de carbono e hidrógeno. La etapa de gasificación se opera ventajosamente en presencia de una cantidad programada de oxígeno en forma de un flujo cuyo caudal está controlado y que contiene al menos un 90 % en volumen de oxígeno, preferentemente al menos un 96 % en volumen de oxígeno.

35 La etapa c) de gasificación de la carga se efectúa en un gasificador de tipo lecho fijo, o lecho fluidizado o, de forma preferente, en un gasificador de flujo arrastrado con paredes refrigeradas a alta temperatura, es decir, a una temperatura comprendida entre 800 y 1800 °C, preferentemente entre 1000 y 1600 °C, más preferentemente entre 1200 y 1500 °C y a una presión absoluta comprendida ventajosamente entre 20 y 120 bar, preferentemente entre 25 y 60 bar y, más preferentemente, entre 30 y 50 bar. La alta temperatura permite obtener una tasa de conversión del carbono elevada y, por tanto, permite reducir la cantidad de carbono no convertido en las cenizas producidas y reducir, así, la cantidad de cenizas recicladas al gasificador.

40 Dependiendo del estado sólido, líquido o gaseoso de la carga, el modo de introducción en la etapa c) puede variar. Para las cargas sólidas, un flujo gaseoso, a modo de ejemplo de CO₂ o de nitrógeno, de forma preferente de CO₂, se añade ventajosamente a la carga a fin de efectuar su transporte neumático y la presurización de dicha carga en el gasificador. En el caso de cargas líquidas o suspensiones, estas se introducen en el gasificador por medio de bombas. En cuanto a las cargas gaseosas, estas se comprimen a una presión superior a la del gasificador a fin de poder ser inyectadas en la cámara de gasificación.

45 El gasificador de flujo arrastrado es de forma preferente un gasificador conocido por el experto en la materia bajo la denominación gasificador de flujo arrastrado con paredes refrigeradas. La pared refrigerada delimita la cámara de gasificación situada ella misma en el gasificador. El agua utilizada para la refrigeración de la pared de la cámara de gasificación circula por un serpentín situado en el exterior de la pared de la cámara de gasificación. El agua se vaporiza parcialmente generando de este modo un flujo de vapor de media presión. Esta refrigeración de las paredes permite la formación de una capa de cenizas protectoras sobre la pared interna de la cámara de gasificación. En efecto, las cargas introducidas en el gasificador contienen compuestos inorgánicos, los cuales forman cenizas tras la gasificación. A la temperatura de gasificación, estas cenizas líquidas, en forma de gotitas, se solidifican cuando se encuentran con la pared refrigerada y forman una capa sólida que desempeña el papel de aislante. Así, la protección térmica de la pared de la cámara de gasificación es proporcionada, por una parte, por una capa de cenizas solidificadas y, por otra, por una capa de cenizas fundidas, en contacto con la fase gaseosa, que fluyen hacia el fondo del gasificador. La pared de la cámara de combustión es así muy resistente a las altas temperaturas y a las grandes variaciones de temperatura. Además, por su composición, particularmente por su alto contenido de compuestos alcalinos, las cenizas obtenidas de la biomasa presentan un carácter corrosivo para los revestimientos de tipo refractario. En consecuencia, las tecnologías de gasificación que utilizan materiales refractarios internos como protección de las paredes son difíciles de operar debido a su rápido deterioro, los que requiere una renovación frecuente. Asimismo, los materiales refractarios son muy sensibles a los choques térmicos que destruyen esta capa de protección por fracturación.

En el gasificador de flujo arrastrado con paredes refrigeradas, al menos dos quemadores, y preferentemente, cuatro quemadores o más en función de la capacidad del gasificador, se disponen en la cámara de gasificación cuyas paredes son refrigeradas y que funcionan a una temperatura suficiente para permitir la fusión de las cenizas contenidas en la carga. Por otro lado, las cargas introducidas en el gasificador pueden tener propiedades muy diferentes. A modo de ejemplo, el poder calorífico inferior (PCI) de una biomasa es más bajo que el de un coque de petróleo, el contenido de cenizas de la biomasa puede ser muy inferior al de un carbón y el punto de fusión de las cenizas puede variar ampliamente de una biomasa a otra. Así, el punto de fusión de las cenizas puede variar según la composición de la carga introducida en la cámara de gasificación. Igualmente, la temperatura de gasificación mínima para estar por encima del punto de fusión de las cenizas se puede ajustar jugando con la naturaleza de las cargas, propiedades diferentes, y las proporciones de los diferentes constituyentes (otra biomasa, otra carga de hidrocarburos, ...) y/o mediante inyección de fluidificante (por ejemplo, cal) con la carga.

En una versión preferente de la invención, el gas de síntesis producido en la cámara de gasificación sale de la misma a contracorriente de las cenizas líquidas que fluyen hacia el fondo del gasificador. Esta configuración a contracorriente presenta la ventaja de que, con respecto a una configuración en la que el gas de síntesis es evacuado de la cámara de gasificación hacia arriba mientras que las cenizas líquidas fluyen hacia abajo, evita los riesgos de obstrucciones del conducto de evacuación de las cenizas líquidas. En efecto, las cenizas líquidas que fluyen solas por el conducto pueden, en función de su viscosidad, fluir con dificultad y/o en parte solidificarse obstruyendo parcial o totalmente el conducto de evacuación y conllevando una parada de la instalación para su mantenimiento. Estos fenómenos pueden ocurrir particularmente durante las fases transitorias de subidas o bajadas de la temperatura o durante ajustes asociados a un cambio de la naturaleza de la carga. La configuración de acuerdo con la invención presenta la ventaja de que el gas que fluye a contracorriente de las cenizas líquidas en el conducto de evacuación de la cámara de gasificación facilita el flujo de las cenizas hacia el fondo del gasificador y evita los riesgos de obstrucciones incluso durante las fases transitorias.

En una versión preferente de la invención, el gas de síntesis y las cenizas líquidas pasan a una zona de enfriamiento líquido intensivo al contacto de al menos una película de agua como se describe en la solicitud de patente DE102007044726. Esta zona de enfriamiento está situada sobre la cámara de gasificación y separa una zona caliente y seca en la parte superior de una zona más fría y húmeda en la parte inferior. La zona caliente y seca situada sobre la cámara de gasificación se caracteriza por la presencia de gas de síntesis y de cenizas líquidas que fluyen hacia el fondo del gasificador. La parte más fría y húmeda está situada sobre la zona caliente y seca y se caracteriza por la presencia de gas de síntesis saturado con agua, cenizas solidificadas y agua líquida. La temperatura del gas de síntesis a la salida de la zona fría y húmeda corresponde a la temperatura del equilibrio termodinámico entre la fase gaseosa y la fase líquida a la presión de operación del gasificador.

Esta configuración con enfriamiento presenta una doble ventaja: por un lado, satura el gas de síntesis con agua, operación necesaria en la etapa d3) de reacción de conversión del monóxido de carbono con vapor; por otro, esta configuración permite una eliminación de finas partículas adhesivas de cenizas arrastradas durante el lavado del gas de síntesis, reduciendo de este modo los riesgos de obstrucciones en las tuberías y las unidades aguas abajo. Además, la temperatura elevada en la cámara de gasificación permite a las cenizas fundidas fluir fácilmente hacia abajo sobre la pared de la misma antes de caer en la zona de enfriamiento. Tras haber pasado a la unidad fría y húmeda, las cenizas enfriadas terminan en el fondo del gasificador lleno de agua. Al contacto con el agua, estas cenizas fundidas son inmediatamente enfriadas y vitrificadas en partículas densas. Seguidamente estas partículas son extraídas del gasificador en forma de mezcla de agua y de cenizas sólidas (o "slurry" según la terminología anglosajona) mediante descompresión. La mayor parte de los compuestos minerales contenidos en la carga forman las cenizas fundidas. Esta configuración permite ventajosamente encapsular productos peligrosos tales como metales pesados en las cenizas vitrificadas. Los procesos de vitrificación hacen que estas cenizas sean muy estables y estas no son lixiviables.

En una versión alternativa de la invención, el gas de síntesis producido sale de la cámara de gasificación por la parte superior mientras que las cenizas fundidas fluyen a lo largo de la pared a contracorriente del gas de síntesis hasta el fondo del gasificador lleno de agua. Al contacto con el agua, las cenizas fundidas se solidifican súbitamente formando partículas de pequeñas dimensiones. Estas partículas se extraen a continuación del gasificador en forma de "slurry" (mezcla de agua y de cenizas sólidas) mediante descompresión. Puesto que la mayor parte de los compuestos minerales contenidos en la carga forman las cenizas fundidas, esta configuración permite ventajosamente encapsular productos peligrosos tales como metales pesados en las cenizas vitrificadas. Los procesos de vitrificación hacen que estas cenizas sean muy estables y estas no son lixiviables. Dicho gas de síntesis que sale de la cámara de gasificación por la parte superior y las partículas más finas de cenizas fundidas arrastradas con el mismo se enfrían mediante un flujo de gas de síntesis enfriado y desprovisto de partículas sólidas. Este enfriamiento permite solidificar las cenizas fundidas en partículas sólidas no adhesivas. Tras esta primera etapa de enfriamiento preliminar, el gas de síntesis se dirige a un intercambiador de calor que permite producir vapor. A fin de eliminar las finas partículas sólidas, el gas de síntesis pasa a continuación a través de una sección de separación de la fase gaseosa y de la fase sólida empleando cualquier técnica conocida por el experto en la materia, por ejemplo, filtros de cartucho. Una parte de este gas de síntesis enfriado y desprovisto de partículas se recicla hacia la salida del gasificador a fin de enfriar el gas de síntesis que sale por la cabeza del gasificador.

d) Etapa d) de acondicionamiento del gas de síntesis

De acuerdo con el procedimiento de la invención, el gas de síntesis obtenido de la etapa de gasificación c) se somete a una etapa de acondicionamiento d). El gas de síntesis obtenido de la etapa c) de gasificación está compuesto principalmente por monóxido de carbono (CO), hidrógeno (H₂), dióxido de carbono (CO₂), agua (H₂O), y comprende impurezas que provienen inicialmente de la fracción de biomasa y/o de la fracción de otra carga, particularmente de una carga de hidrocarburos. Estas impurezas son esencialmente metales, en particular metales alcalinos (Na, K), compuestos que contienen azufre, así como compuestos que contienen cloro y compuestos que contienen nitrógeno. Particularmente, los compuestos halogenados inicialmente presentes en la carga de acuerdo con la invención, pueden alcanzar contenidos de al menos 250 ppm en masa en la fracción de carga de hidrocarburos bruta (antes del secado), y de al menos 10 000 ppm en masa en el caso de la fracción de biomasa bruta (antes del secado).

- Etapa d1) de lavado con agua y de fraccionamiento del gas de síntesis

Así, de acuerdo con la invención, el gas de síntesis obtenido de la etapa c) de gasificación se somete ventajosamente a una etapa d1) de lavado con agua para eliminar las trazas de sólido en el gas de síntesis, así como una parte de los compuestos gaseosos solubles en agua. Esta operación se puede realizar mediante cualquier tipo de técnica conocida por el experto en la materia entre las cuales están el lavado con agua con efecto Venturi o "Venturi scrubber" según la terminología anglosajona, la columna de lavado con todo tipo de accesorios internos, etc.

A la salida de la etapa de lavado con agua, el gas de síntesis se somete a una etapa de fraccionamiento en al menos dos efluentes, una primera parte y una parte complementaria sometidas a las siguientes etapas:

- una etapa d2) de eliminación de los compuestos halogenados haciendo pasar dicha primera parte sobre al menos un lecho protector adaptado;
- una etapa d3) de conversión del monóxido de carbono con vapor efectuada sobre el efluente obtenido de la etapa d2);
- una etapa d4) de hidrólisis catalítica de los compuestos COS y HCN contenidos en dicha parte complementaria del efluente obtenido de la etapa d1) a H₂S y NH₃.

El solicitante ha constatado que el fraccionamiento del efluente obtenido de la etapa d1) en al menos dos efluentes tratados por separado permitía reducir considerablemente los costes asociados al tamaño de las unidades de tratamiento y la cantidad de los catalizadores usados. La ausencia de etapa de fraccionamiento del flujo de gas de síntesis impondría etapas de tratamiento del gas que intervendrían entonces sobre el conjunto del flujo del efluente obtenido de la etapa d1). En este último caso, la etapa de hidrólisis catalítica de COS y HCN se efectuaría, por ejemplo, sobre el conjunto del flujo de gas, sin embargo, la cantidad de catalizador que se ha de usar vendría impuesta por la cantidad de gas que ha de tratar. El fraccionamiento del efluente permite, no obstante, obtener efluentes separados de caudales menores (suma de los caudales de gas seco que es al menos igual al caudal total de gas seco antes del fraccionamiento). Más en particular en el procedimiento de acuerdo con la invención, solo la parte complementaria que no se somete a la etapa de conversión del monóxido de carbono con vapor se somete a una etapa de hidrólisis catalítica de COS y HCN. Como la parte complementaria sometida a la etapa de hidrólisis de COS y HCN es considerablemente reducida, esto permite disminuir de manera proporcional el tamaño de la unidad, así como la cantidad de catalizador necesaria para la realización de dicha etapa de hidrólisis.

De una forma más general, los efluentes denominados primera parte y parte complementaria obtenidos de la etapa d1) de lavado con agua y de fraccionamiento del gas de síntesis se someten a etapas de tratamiento distintas. La primera parte se somete a una etapa d2) de eliminación de compuestos halogenados y una etapa d3) de conversión del monóxido de carbono con vapor; mientras que la parte complementaria se somete a una etapa d4) de hidrólisis catalítica de los compuestos COS y HCN a H₂S y NH₃. El fraccionamiento del gas de síntesis, así como el tratamiento de los efluentes de forma separada y distinta permiten la reducción del tamaño de las unidades y de las cantidades de los catalizadores usados en dichas unidades.

De acuerdo con el procedimiento de la invención, las proporciones respectivas de dicha primera parte del efluente obtenido de la etapa d1) y de dicha parte complementaria se determinan ventajosamente a fin de obtener un efluente a la salida de la etapa h) que alimenta la etapa i) de Fischer-Tropsch con una relación molar H₂/CO comprendida ventajosamente entre 0,5 y 4, preferentemente entre 1 y 3, de forma más preferente entre 1,5 y 2,5.

De forma más general, dicha primera parte del efluente obtenido de la etapa d1) está comprendida al menos entre un 20 y un 80 % en volumen, preferentemente entre un 30 y un 70 % en volumen, más preferentemente entre un 40 y un 60 % en volumen del efluente total de gas de síntesis obtenido de la etapa d1).

- Etapa d2) de eliminación de los compuestos halogenados

De acuerdo con el procedimiento de la invención, se lleva a cabo una etapa d2) de eliminación de los compuestos halogenados sobre al menos un lecho protector adaptado sobre la primera parte del efluente obtenido de la etapa d1). La etapa d2) permite eliminar sustancialmente los compuestos halogenados, ventajosamente el cloro, contenidos en dicha primera parte del efluente antes de que esta última sea enviada a una unidad de conversión del monóxido de carbono con vapor (etapa d3). La tecnología del reactor de lecho fijo será ventajosamente tal que permita capturar los compuestos halogenados, particularmente el cloro contenido en el gas de síntesis de dicha primera parte, con la ayuda de masas de captura conocidas por el experto en la materia. Ventajosamente, la etapa d2) se lleva a cabo al menos sobre un lecho protector en presencia de una masa de captura que contiene una fase activa de tipo zeolita, y/u óxido de zinc, y/o un óxido básico tal como una alúmina. La fase activa puede estar dopada o promovida por uno o más compuestos de elementos alcalinos y/o alcalino-térreos y/o tierras raras. La fase activa, por ejemplo, puede ser una alúmina promovida por un compuesto de sodio, por ejemplo, Na_2O . En el contexto de la invención, el paso de la primera parte del efluente obtenido de la etapa d1) por al menos un lecho protector permite alcanzar las especificaciones requeridas para la unidad de conversión del monóxido de carbono con vapor d3). A la salida de la etapa d2) de eliminación de los compuestos halogenados, el efluente contiene generalmente menos de 10 ppm en volumen de cloro, ventajosamente menos de 5 ppm en volumen de cloro, preferentemente entre 0,1 ppm y 5 ppm en volumen de cloro, más preferentemente entre 1 ppm y 3 ppm en volumen de cloro y, aún más preferentemente, entre 1 ppm y 2 ppm en volumen de cloro.

- Etapa d3) de conversión del monóxido de carbono con vapor

La etapa de gasificación c) de la carga de acuerdo con la invención tal como la usada en la presente invención, puede conducir a una producción de hidrógeno y de monóxido de carbono en una relación molar H_2/CO no óptima para la reacción de Fischer-Tropsch, particularmente cuando el catalizador utilizado es un catalizador a base de cobalto que necesita ventajosamente una relación molar H_2/CO óptima de aproximadamente 2 de modo que pueda orientarse a la producción de destilados medios.

A fin de conseguir la relación molar H_2/CO requerida para la síntesis de Fischer-Tropsch, el efluente obtenido de la etapa d2) de eliminación de los compuestos halogenados, es dirigido de acuerdo con la invención a una sección de conversión del monóxido de carbono con vapor d3) permitiendo producir un flujo gaseoso rico en hidrógeno y pobre en monóxido de carbono. La etapa de reacción de conversión del monóxido de carbono con vapor d3) se lleva a cabo ventajosamente a una temperatura de entrada próxima a la temperatura del gas de síntesis obtenido de la etapa de lavado con agua y de fraccionamiento d1) lo que permite reducir el consumo de energía sobre el conjunto de la cadena del aprovechamiento de la biomasa. De forma preferente, la etapa d3) se efectúa a una temperatura de entrada comprendida entre 150 y 280 °C, preferentemente entre 200 y 280 °C.

Ventajosamente, la etapa de reacción de conversión del monóxido de carbono con vapor d3) se efectúa a una presión absoluta comprendida entre 20 y 120 bar, preferentemente entre 25 y 60 bar y, más preferentemente, entre 30 y 50 bar; a una velocidad espacial horaria (VEH) (volumen de carga/volumen de catalizador/hora) comprendida entre 1000 y 10 000 h^{-1} , preferentemente entre 1000 y 9000 h^{-1} , y más preferentemente entre 1500 y 8500 h^{-1} ; a una temperatura comprendida entre 150 y 550 °C, preferentemente entre 200 y 550 °C y, más preferentemente, entre 250 y 500 °C.

El catalizador usado en esta etapa d3) es un catalizador que comprende al menos un elemento del grupo VIII y/o al menos un elemento del grupo VIB de la tabla periódica de Mendeleiev (el grupo VIII corresponde al grupo 8, 9, y 10, y el grupo VIB al grupo 6 según la nueva notación de la tabla periódica de los elementos: *Handbook of Chemistry and Physics*, 81ª edición, 2000-2001). Preferentemente, el catalizador es un catalizador que comprende cobalto sulfurado y/o molibdeno sulfurado. El soporte del catalizador es normalmente un sólido poroso seleccionado entre el grupo constituido por alúminas, sílice y sílices-alúminas. Preferentemente, el soporte del catalizador es alúmina. El catalizador utilizado puede estar promovido con un promotor alcalino o alcalino-térreo. La reacción de conversión del monóxido de carbono permite aumentar considerablemente el contenido de hidrógeno en el efluente dirigido hacia la etapa i) de síntesis Fischer-Tropsch.

Si es necesario, se podrá efectuar un aporte de agua en forma líquida, de forma preferente en forma de vapor y preferentemente en forma de vapor sobrecalentado, aguas arriba de la etapa de conversión del monóxido de carbono con vapor para ajustar la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ a la entrada de la unidad de la etapa d3). Ventajosamente, la etapa d3) se lleva a cabo con una relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ comprendida entre 0,5 y 100, de forma preferente entre 0,5 y 25, de forma más preferente entre 1,5 y 10. Debido al carácter exotérmico de la reacción de conversión del monóxido de carbono con vapor, el efluente gaseoso obtenido de esta etapa presenta una temperatura comprendida entre 250 y 550 °C. Este efluente gaseoso se enfría ventajosamente a la temperatura de operación de la unidad de hidrólisis entre 100 y 400 °C, preferentemente entre 200 y 350 °C. Este enfriamiento se lleva a cabo ventajosamente generando vapor de agua que se podrá utilizar bien en la cadena del procedimiento de acuerdo con la invención, bien para producir electricidad.

En una variante del procedimiento de acuerdo con la invención, la relación molar H_2/CO del flujo gaseoso que entra en la etapa i) de síntesis Fischer-Tropsch se puede ajustar a su nivel óptimo de aproximadamente 2, de modo que pueda orientarse a la producción de destilados medios, mediante la adición de un flujo gaseoso externo rico en hidrógeno producido mediante cualquier medio conocido por el experto en la materia entre los cuales se pueden

5

10

En una variante del procedimiento de acuerdo con la invención, una parte del gas obtenido de la etapa d3) de conversión del monóxido de carbono con vapor, aunque también eventualmente aguas arriba o aguas abajo de dicha etapa d3), se puede enviar ventajosamente a una unidad de producción de hidrógeno efectuada mediante cualquier medio conocido por el experto en la materia, preferentemente mediante adsorción por cambio de presión PSA, "Pressure Swing Adsorption" según la terminología anglosajona, o mediante adsorción por cambio de temperatura TSA, "Temperature Swing Adsorption" según la terminología anglosajona, o mediante separación con membrana. El hidrógeno producido se usa ventajosamente en la etapa j) de hidrot ratamiento y/o de isomerización.

15

20

- Etapa d4) de hidrólisis catalítica de los compuestos COS y HCN

De acuerdo con el procedimiento de la invención, la parte complementaria obtenida de la etapa d1) se somete a una etapa de hidrólisis catalítica de COS y HCN en H_2S y NH_3 (etapa d4). Esta etapa permite la eliminación de COS y HCN que son venenos para el catalizador de síntesis Fischer-Tropsch. La etapa de hidrólisis catalítica del oxisulfuro de carbono (COS) y del cianuro de hidrógeno (HCN) se lleva a cabo ventajosamente de acuerdo con la invención en presencia de un catalizador que contiene un compuesto a base de platino, o un óxido de un elemento seleccionado entre el grupo que comprende titanio, zirconio, aluminio, cromo, zinc, o una mezcla de los mismos.

25

Preferentemente, el catalizador de hidrólisis es un catalizador a base de óxido de titanio. El catalizador utilizado puede contener también al menos metales alcalinos, metales alcalino-térreos y/o tierras raras, obtenidas, por ejemplo, a partir de precursores tales como potasa, óxido de zirconio, carbonato de sodio o de bario, bicarbonato de sodio o de bario, sulfato de calcio, acetato de sodio o de bario, oxalato de sodio o de bario. La etapa de hidrólisis se efectúa ventajosamente a una temperatura comprendida entre 100 y 400 °C, preferentemente entre 200 y 350 °C.

30

Ventajosamente, el efluente a la salida de la unidad de hidrólisis de la etapa d4) contiene menos de 25 ppm en volumen de COS y menos de 5 ppm en volumen de HCN, de forma preferente menos de 10 ppm en volumen de COS y menos de 1 ppm en volumen de HCN, de forma más preferente menos de 5 ppm en volumen de COS y menos de 0,1 ppm en volumen de HCN.

35

En una variante del procedimiento de acuerdo con la invención, el efluente obtenido de la etapa de conversión del monóxido de carbono con vapor d3) se envía, al menos en parte, mezclado con dicha parte complementaria a la etapa de hidrólisis catalítica del COS y HCN a H_2S y NH_3 (etapa d4). Ventajosamente, el efluente obtenido de la etapa de conversión del monóxido de carbono con vapor d3) se envía mezclado con dicha parte complementaria a la etapa de hidrólisis catalítica (etapa d4) tras enfriamiento a una temperatura preferentemente comprendida entre 100 y 400 °C, preferentemente entre 200 y 350 °C.

40

45

De forma preferente, la proporción del efluente obtenido de la etapa d3) enviado mezclado con dicha parte complementaria está comprendida entre un 20 y un 90 % en volumen, de forma preferente entre un 40 y un 80 % en volumen, preferentemente entre un 50 y un 70 % en volumen.

50

e) Etapa e) de recombinación

De acuerdo con el procedimiento de la invención, al menos una fracción del efluente obtenido de la etapa de conversión del monóxido de carbono con vapor d3) se recombina en la etapa e) con al menos una parte del efluente obtenido de la etapa d4) de hidrólisis catalítica.

55

f) Etapa f) de lavado con agua del efluente recombinado

El efluente obtenido de la etapa e) de recombinación a continuación se lava ventajosamente con agua (etapa f). La etapa f) presenta la ventaja de eliminar impurezas tales como NH_3 y HCl solubles en agua y particularmente perjudiciales para la operación de la etapa g) de eliminación de los gases ácidos.

60

En una variante del procedimiento de acuerdo con la invención, el efluente obtenido de la etapa e) se somete previamente a una etapa k) de eliminación de los metales pesados sobre al menos un lecho protector adaptado.

65

La etapa k) permite eliminar sustancialmente los metales pesados tales como plomo, arsénico y mercurio, antes de tratar el efluente en la etapa f) de lavado con agua y, más en particular, antes de la etapa g) de eliminación de los gases ácidos. La tecnología del reactor de lecho fijo será ventajosamente tal que permita capturar los metales pesados contenidos en el gas de síntesis con la ayuda de masas de captura conocidas por el experto en la materia.

5 Ventajosamente, la etapa k) se lleva a cabo sobre al menos uno o varios lechos protectores en presencia de una o varias masas de captura que contienen una o varias fases activas. Ventajosamente, dichas fases activas contienen al menos un compuesto de azufre, tal como, por ejemplo, azufre elemental soportado, y/o azufre metálico tal como un sulfuro de cobre y/o de zinc, y al menos un metal precioso tal como plata, oro, paladio, y/o una zeolita intercambiada con plata, y/u óxidos de metales de transición tales como, por ejemplo, óxidos de cobre o de níquel.

10 Ventajosamente, dicha fase o fases activas están soportadas, por ejemplo, sobre una alúmina, una sílice, una sílice-alúmina, o un carbón activo.

En el contexto de la invención, el paso del efluente a al menos un lecho protector de la etapa k) permite alcanzar las especificaciones requeridas a la entrada de la sección de eliminación de los gases ácidos (etapa g), así como las especificaciones requeridas para la unidad de síntesis Fischer-Tropsch i).

En una segunda variante de acuerdo con la invención, la etapa k) de eliminación de los metales pesados se lleva a cabo entre la etapa f) de lavado con agua y la etapa g) de eliminación de los gases ácidos.

20 En una tercera variante de acuerdo con la invención, la etapa k) de eliminación de los metales pesados se lleva a cabo tras la etapa g) de eliminación de los gases ácidos cuando el disolvente usado en la etapa g) es un disolvente químico derivado de alcanolamina, conocido por el experto en la materia por ser menos sensible que los disolventes físicos a la presencia de metales pesados.

25 A la salida de la etapa k) de eliminación de los metales pesados, el efluente presenta un contenido generalmente inferior a 1 ppb en volumen de plomo, de arsénico y de mercurio, de forma preferente inferior a 0,5 ppb en volumen, de forma más preferente inferior a 0,1 ppb en volumen y de forma aún más preferente inferior a 0,01 ppb en volumen de plomo, de arsénico y de mercurio.

30 g) Etapa g) de eliminación de los gases ácidos

La etapa g) de acuerdo con la invención está prevista para la eliminación de los gases ácidos tales como los gases de azufre (H_2S) o el CO_2 del gas de síntesis obtenido de la etapa f). La etapa g) se efectúa usando disolventes químicos o físicos o una mezcla de disolventes químicos y físicos o, incluso, cualquier otro medio conocido por el experto en la materia. El disolvente químico puede ser, por ejemplo, una amina primaria, secundaria o terciaria derivada de alcanolamina tal como la monoetanolamina (MEA), la dietanolamina (DEA) o la metildietanolamina (MDEA). El disolvente físico puede ser, por ejemplo, a base de mezclas de dialquiléter de polietilenglicol (PEG) tales como de dietiléter o dibutiléter de PEG, o de metanol.

40 La etapa de eliminación de los gases ácidos se efectúa, a modo de ejemplo, por medio de una columna de absorción de gases ácidos mediante el disolvente químico o físico usado seguido de una etapa de regeneración del disolvente a fin de reducir el consumo de disolvente en la unidad. Esta etapa de regeneración se puede llevar a cabo ventajosamente en dos etapas a fin de eliminar, por un lado, un flujo gaseoso rico en CO_2 y, por otro, un flujo gaseoso rico en H_2S . En una variante del procedimiento de acuerdo con la invención, dicho flujo gaseoso rico en CO_2 se purifica del H_2S y ventajosamente se recicla a la etapa c) de gasificación.

45 h) Etapa h) de purificación final

El catalizador a base de cobalto usado en la etapa i) de síntesis Fischer-Tropsch es altamente sensible a las impurezas presentes en el gas de síntesis, las cuales solo son toleradas a este respecto en cantidades del orden de ppb (partes por billón). A la salida de la etapa g), el gas de síntesis puede contener todavía impurezas con contenidos de aproximadamente 100 ppb en volumen de H_2S y de COS.

55 De acuerdo con el procedimiento de la invención, se lleva a cabo una etapa h) de purificación final sobre al menos un lecho protector a fin de absorber totalmente las últimas trazas de impurezas restantes en el gas de síntesis tales como compuestos halogenados, H_2S , COS, HCN y NH_3 . La etapa de purificación final se efectúa mediante cualquier medio conocido por el experto en la materia, a modo de ejemplo, sobre al menos un lecho protector a base de óxido de zinc ZnO, Cu/ZnO, carbón activo, y permite alcanzar las especificaciones requeridas en términos de impurezas en el gas de síntesis usado en la etapa i) de síntesis Fischer-Tropsch.

60 Ventajosamente, a la salida de la etapa h), el gas de síntesis presenta un contenido de azufre inferior a 100 ppb en volumen, de forma preferente inferior a 50 ppb en volumen, de forma más preferente inferior a 10 ppb en volumen; un contenido de HCN inferior a 100 ppb en volumen, de forma preferente inferior a 50 ppb en volumen, de forma más preferente inferior a 10 ppb en volumen y un contenido de NH_3 inferior a 100 ppm en volumen, de forma preferente inferior a 10 ppm en volumen, de forma más preferente inferior a 1 ppm en volumen.

i Etapa i) de reacción catalítica de síntesis Fischer-Tropsch

- De acuerdo con el procedimiento de la invención, la etapa i) de síntesis Fischer-Tropsch del procedimiento se lleva a cabo a partir de una alimentación que comprende el efluente obtenido de la etapa h) y que permite la producción de un flujo que comprende hidrocarburos líquidos de síntesis y al menos un efluente gaseoso. De modo ventajoso, la alimentación de la etapa i) de síntesis Fischer-Tropsch comprende monóxido de carbono e hidrógeno con una relación molar H_2/CO comprendida entre 0,5 y 4, de forma preferente entre 1 y 3, de forma más preferente entre 1,5 y 2,5.
- La etapa i) de síntesis Fischer-Tropsch se lleva a cabo en una unidad de reacción que comprende uno o varios reactores adaptados, cuya tecnología es conocida por el experto en la materia. Se puede tratar, por ejemplo, de reactores de lecho fijo multitubular, o de reactores de tipo columna de burbujas, conocidos en inglés con la denominación de "slurry bubble column", o reactores de microcanales.
- De acuerdo con un modo preferido de la invención, la etapa i) tiene lugar en uno o varios reactores del tipo columna de burbujas. La síntesis es altamente exotérmica por lo que esta realización permite, entre otros, mejorar el control térmico del reactor y originar pocas pérdidas de cargas.
- El catalizador usado en esta etapa i) de síntesis Fischer-Tropsch es generalmente cualquier sólido catalítico conocido por el experto en la materia que permite llevar a cabo la síntesis Fischer-Tropsch. De forma preferente, el catalizador usado en dicha etapa comprende cobalto o hierro, de forma más preferente cobalto. El catalizador usado en la etapa i) es generalmente un catalizador soportado. El soporte puede ser, a modo de ejemplo, a base de alúmina, sílice o titanio.
- Las condiciones de temperatura y de presión son variables y están adaptadas al catalizador usado en esta etapa i). La presión absoluta generalmente está comprendida entre 10 y 60 bar, de forma preferente entre 15 y 35 bar, y preferentemente entre 20 y 30 bar. La temperatura generalmente puede estar comprendida entre 170 y 280 °C, de forma preferente entre 190 y 260 °C, y preferentemente entre 210 y 240 °C.
- De acuerdo con una variante del procedimiento de la invención, al menos una fracción gaseosa obtenida de la síntesis Fischer-Tropsch (etapa i) se recicla ventajosamente en la etapa c) de gasificación a fin de convertirla en gas de síntesis y mejorar de este modo el rendimiento másico de la cadena del procedimiento.
- En otra configuración del procedimiento de acuerdo con la invención, la fracción gaseosa obtenida de la etapa de síntesis Fischer-Tropsch i) se envía ventajosamente, al menos en parte, a una unidad independiente de producción de gas de síntesis (por ejemplo POx: Oxidación parcial, SMR: Reformado de metano con vapor, ATR: Reformado autotérmico, EHTR: Reformador con transferencia de calor mejorada...), y este gas de síntesis se puede reciclar a cualquier punto de la cadena entre la salida de la etapa c) y la etapa i).
- En otra configuración del procedimiento de acuerdo con la invención, la fracción gaseosa obtenida de la etapa i) puede alimentar, al menos en parte, energía a las operaciones de secado a1) y/o las operaciones de torrefacción a2) para maximizar la eficacia energética de la cadena del procedimiento.
- En otra configuración del procedimiento de acuerdo con la invención, la fracción gaseosa obtenida de la etapa i) permite producir electricidad en un ciclo combinado que se puede alimentar paralelamente con el vapor producido en las etapas c), d3) e i), a fin de aumentar la eficacia energética de la cadena del procedimiento.
- Estas diferentes configuraciones se pueden combinar ventajosamente de modo que se optimice la economía de la cadena del procedimiento integrado de acuerdo con la invención.
- j) Etapa j) de hidrotratamiento y/o isomerización
- De acuerdo con el procedimiento de la invención, a la etapa i) le sigue ventajosamente una etapa j) de hidrotratamiento y/o de isomerización de los cortes de hidrocarburos obtenidos de la etapa i). La etapa j) se lleva a cabo en condiciones de operación habituales conocidas por el experto en la materia y pretende aprovechar los cortes de hidrocarburos obtenidos de la etapa i) mediante la producción de hidrocarburos líquidos, en particular, biocombustibles líquidos, es decir, bionafta, biogasolina, bioqueroseno, bio gasóleo y bases lubricantes bio de muy alta calidad.
- Una opción posible es la producción de cortes parafínicos, productos de bases para procedimientos de petroquímica, por ejemplo, producción de un corte $C_{10}-C_{13}$ destinado a la producción de (bio) LAB (alquil benceno lineal), o incluso (bio) ceras para diversas aplicaciones industriales.

Descripción de las figuras

La figura 1 representa el esquema general del procedimiento de acuerdo con la invención, en la realización en la que los efluentes obtenidos de las unidades d3) y d4) se recombinan directamente en la etapa e).

La figura 2 representa el esquema general del procedimiento de acuerdo con la invención, en una realización en la que al menos una parte del efluente obtenido de la unidad d3) se envía mezclado con la parte complementaria a la unidad d4).

Otras ventajas, detalles y características de la invención serán más evidentes a partir de la descripción de dos realizaciones ilustradas en las figuras 1 y 2. Estas realizaciones se dan a modo de ejemplo, y no presentan ningún carácter limitante. Esta ilustración del procedimiento de la invención no comprende el conjunto de los componentes necesarios para llevarla a la práctica. Solo se representan en ella los elementos necesarios para la comprensión de la invención, siendo capaz el experto en la materia de completar esta representación para poner en práctica la invención.

De acuerdo con las figuras 1 y 2, una carga de biomasa y una carga de hidrocarburos se envían por separado por la vía (1) y la vía (2) a las unidades a1) de secado. A la salida de las unidades a1), las cargas secadas se torrefactan a continuación en las unidades de torrefacción a2) antes de ser enviadas opcionalmente a las unidades de granulación a3) y después a las unidades de molienda a4) y de ser opcionalmente combinadas en la unidad b). La etapa b) de combinación se puede llevar a cabo a la salida de las etapas de secado a1) de la carga de biomasa y de la carga de hidrocarburos o a la salida de las etapas de torrefacción a2) de las dos cargas (representación mediante líneas de puntos).

Las cargas pretratadas y combinadas en la unidad b) se envían a continuación a la unidad de gasificación c). La carga pretratada se combina en presencia de un flujo que contiene al menos un 90 % en volumen de oxígeno (no representado) y en condiciones de presión y de temperatura tal como las descritas anteriormente en la descripción.

El gas de síntesis obtenido del reactor de la unidad c), purificado de la mayoría de las partículas de cenizas o polvos y de una parte de los elementos solubles en agua, se envía ventajosamente a la unidad d1) de lavado con agua y después se fracciona en dos efluentes. Una primera parte del gas de síntesis se envía a una unidad d2) que comprende al menos un lecho protector apropiado para eliminar los compuestos halogenados, particularmente el cloro. El gas de síntesis obtenido de la unidad d2) se envía a continuación directamente a la unidad d3) en la que es sometido a la reacción de conversión del monóxido de carbono con vapor en las condiciones de operación descritas anteriormente en el presente documento. Paralelamente, la parte complementaria del efluente de gas de síntesis obtenido de la unidad d1) se envía a la unidad d4) en la que dicho gas de síntesis se somete a una reacción de hidrólisis catalítica del COS y el HCN a H₂S y NH₃ en las condiciones de operación tal como las descritas anteriormente en la descripción. En la variante descrita en la figura 2, la parte complementaria se envía mezclada con al menos una parte del efluente obtenido de la unidad d3) de conversión del monóxido de carbono con vapor a la unidad d4). Los efluentes obtenidos de las unidades d3) y d4) se recombinan en la unidad e).

A la salida de la unidad e), el efluente es enviado a la unidad f) en la que se somete a un lavado con agua para eliminar del mismo las impurezas solubles tales como NH₃ y HCl. Dicho efluente obtenido de la etapa e) de forma ventajosa se somete previamente a una etapa k) de eliminación de los metales pesados sobre al menos un lecho protector (representado mediante líneas de puntos en las figuras 1 y 2). El efluente lavado obtenido de la etapa f) se dirige seguidamente a la unidad g) de eliminación de los gases ácidos mediante un disolvente químico o físico. El efluente obtenido en la unidad g) se envía después a la unidad h) en la que se purifica de las últimas trazas restantes tales como halógenos, H₂S, COS, HCN y NH₃ haciéndolo pasar sobre al menos un lecho protector a base de óxido de zinc.

El efluente purificado obtenido de la unidad h) se envía luego a la unidad i) de reacción catalítica de síntesis Fischer-Tropsch en condiciones tal como las descritas en la descripción. Los cortes de hidrocarburos producidos a la salida de la reacción catalítica de síntesis Fischer-Tropsch llevada a cabo en la unidad i) se envían después a una unidad j) en la que se aprovechan mediante la realización de etapas de hidrotreamiento y/o de isomerización. La fracción gaseosa obtenida de la unidad i) (representada mediante líneas de puntos en las figuras 1 y 2) podrá alimentar, al menos en parte, energía a las operaciones de secado a1) y/o las operaciones de torrefacción a2) a fin de maximizar la eficacia energética de la cadena.

Una parte de dicha fracción gaseosa se puede reciclar también a la unidad c) de gasificación a fin de convertirla en gas de síntesis y mejorar de este modo el rendimiento másico de la cadena (representada mediante líneas de puntos en las figuras 1 y 2). Una parte de dicha fracción gaseosa se puede enviar a una unidad independiente de producción de gas de síntesis (no representada), y este gas de síntesis se podrá reciclar en cualquier punto de la cadena entre la salida de la etapa c) y la etapa i) (representada mediante líneas de puntos en las figuras 1 y 2).

Ejemplos

Catalizador C1

5 El catalizador C1 es un catalizador industrial a base de cobalto y de molibdeno. Este catalizador industrial tiene un contenido de cobalto metálico de un 2,2 % en masa y de molibdeno metálico del 8,3 % en masa. Su superficie específica determinada mediante el método BET es de 196 m²/g. Este catalizador se usa en forma sulfurada en la etapa d3) de conversión del monóxido de carbono con vapor. El catalizador se presenta en forma de piezas extruidas de aproximadamente 3 mm de diámetro.

10

Activación del catalizador C1

15 El catalizador C1 se sulfura a una temperatura de 500 °C (rampa de 5 °C/min) durante dos horas y a una presión absoluta de 26 bar con un gas que contiene un 15 % en volumen de hidrógeno sulfurado y un 85 % en volumen de hidrógeno. El grado de sulfuración del molibdeno determinado mediante espectroscopia de fotoelectrones X (XPS) es del 92 %.

Ejemplo 1: Tratamiento de cargas según el procedimiento de acuerdo con la invención

20 A partir de botellas de gas de concentraciones conocidas, se reconstruye una carga modelo cuya composición es representativa de una carga industrial a la entrada de la unidad d3) tras haber llevado a cabo la etapa d2). Las propiedades de esta carga se dan en la tabla 1.

Tabla 1: Propiedades de la carga

Propiedades	Unidad	Valor
Relación H ₂ /CO	[mol/mol]	0,6
Relación H ₂ O/CO	[mol/mol]	2,0
Contenido de inertes	[% vol]	66
Contenido de H ₂ S	[% vol]	0,4

25

Esta carga se inyectó en un reactor de lecho fijo cargado con catalizador C1. Las condiciones de operación seleccionadas son:

- velocidad espacial horaria VEH (volumen de carga / volumen de catalizador / hora) = 8100 h⁻¹
- presión de operación absoluta: 26 bar
- temperatura de entrada del lecho catalítico: 270 °C
- temperatura del lecho catalítico: 330 °C

30

35 Los caudales de gas que entra a la unidad d3) se ajustaron al principio del ensayo experimental. A lo largo de este ensayo en la unidad, la composición de los gases de salida de la unidad se analizó en continuo. Este seguimiento analítico ha permitido determinar la conversión del monóxido de carbono a lo largo del tiempo. Los resultados experimentales se dan en la figura 1a.

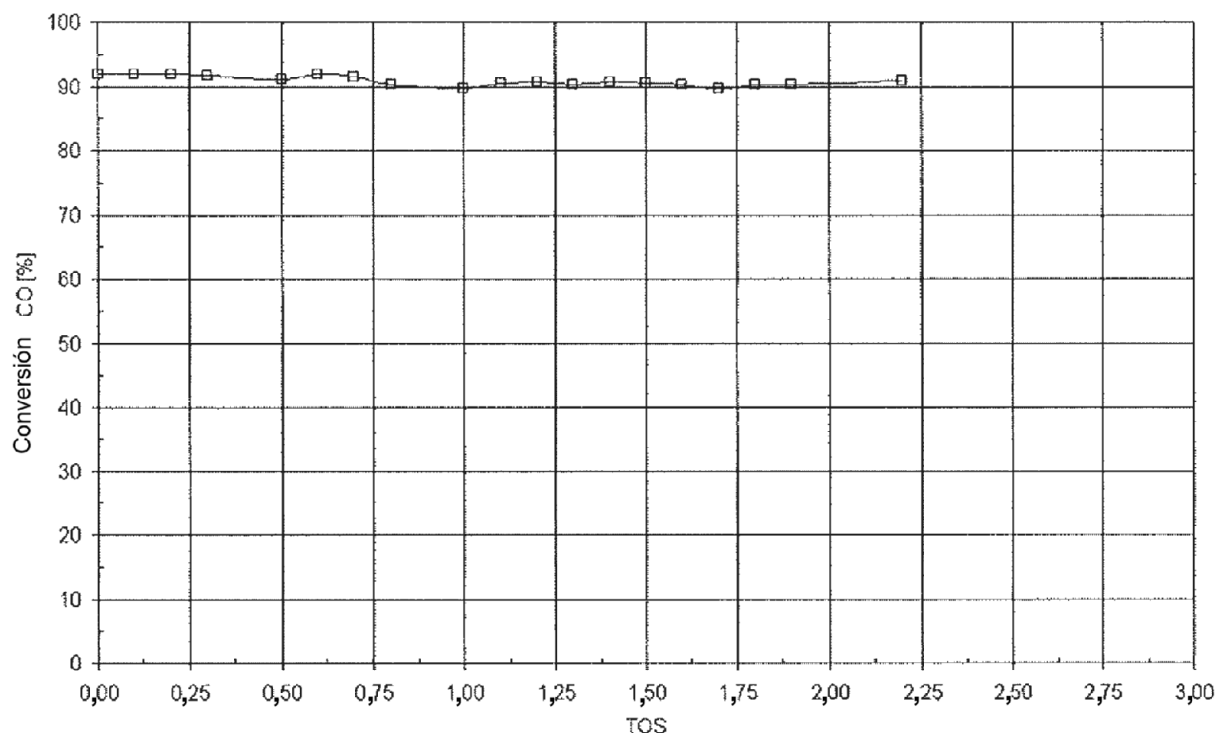


Figura 1a : Conversión del monóxido de carbono en función del tiempo de operación (TOS)

Según la figura 1, los rendimientos obtenidos a lo largo del tiempo varían poco. La conversión del monóxido de carbono es constante a aproximadamente un 90 % durante toda la duración del ensayo.

5

Ejemplo 2: Tratamiento de una carga clorada no tratada en la etapa a2) (no de acuerdo con la invención)

Se simuló una carga modelo a partir de un gas patrón a fin de obtener una composición representativa de una carga industrial a la entrada de la unidad de conversión del monóxido de carbono con vapor no sometida a una etapa d2) de eliminación de los compuestos halogenados. Las propiedades de esta carga se dan en la tabla 2.

10

Tabla 2: Propiedades de la carga

Propiedades	Unidad	Valor
Relación H ₂ /CO	[mol/mol]	0,6
Relación H ₂ O/CO	[mol/mol]	2,0
Contenido de inertes	[% vol]	66
Contenido de H ₂ S	[% vol]	0,4
Contenido de HCl	[ppm vol]	50

El gas de síntesis así modelizado se inyectó en un reactor de lecho fijo cargado con catalizador C1. Las condiciones de operación seleccionadas son:

15

- velocidad espacial horaria VEH (volumen de carga / volumen de catalizador / hora) = 8100 h⁻¹
- presión de operación absoluta: 26 bar
- temperatura de entrada del lecho catalítico: 270 °C
- temperatura del lecho catalítico: 330 °C

20

Los caudales de gas que entra a la unidad se ajustaron al principio del ensayo experimental. A lo largo de este ensayo en la unidad, la composición de los gases de salida de la unidad se analizó en continuo. Este seguimiento analítico ha permitido determinar la conversión del monóxido de carbono a lo largo del tiempo. Los resultados experimentales se dan en la figura 2a.

25

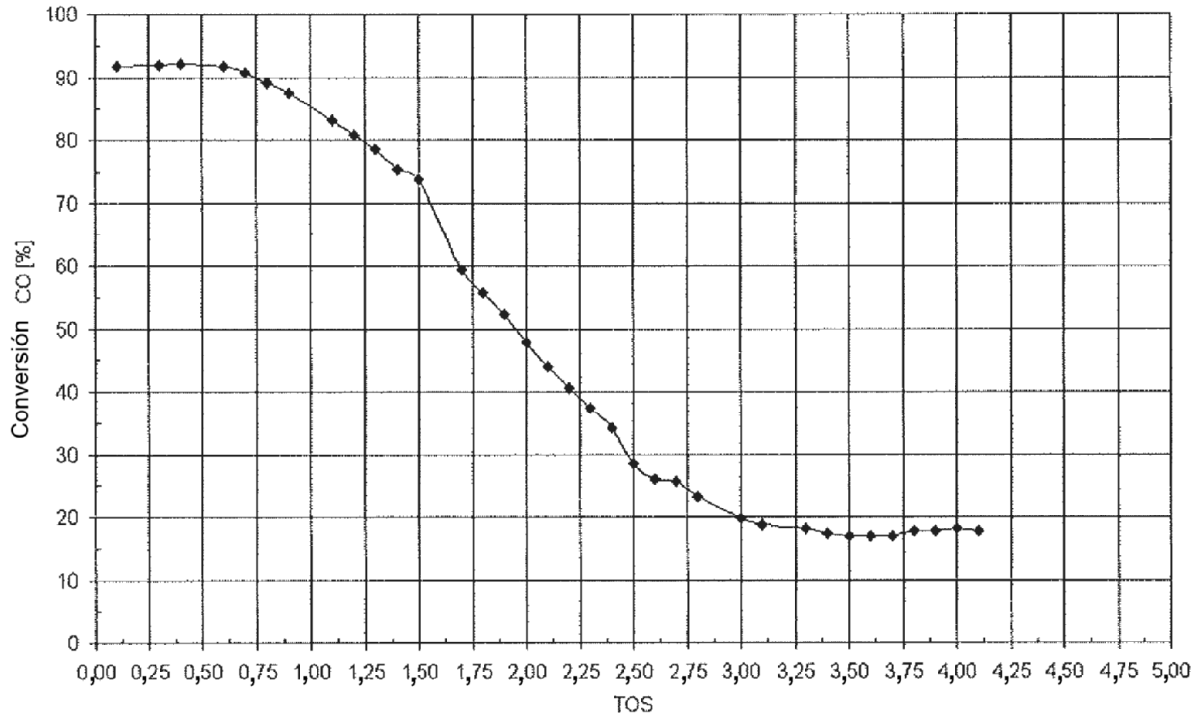


Figura 2a : Conversión del monóxido de carbono en función del tiempo de operación (TOS)

Según la figura 2a, la conversión del monóxido de carbono, tras un tiempo de latencia, disminuye muy rápidamente hasta alcanzar valores próximos al 20 % tras la inyección de cloro en la carga.

5

La inyección de HCl en la carga modelo se interrumpió. Los presentes inventores han observado entonces que la conversión del monóxido de carbono, calculada a partir del análisis cromatográfico de los gases de salida de la unidad, sube hasta estabilizarse en aproximadamente el 50 %. Las condiciones de operación permanecen inalteradas: Los resultados experimentales se presentan en la figura 3a.

10

Figura 3a.

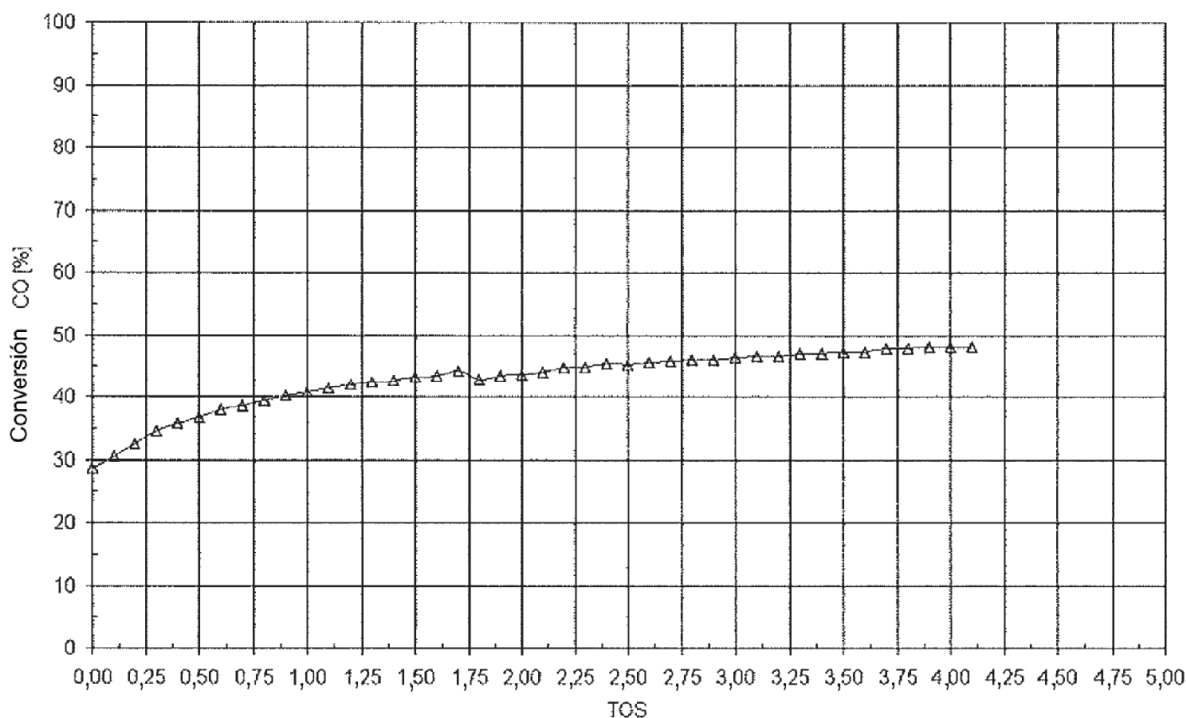


Figura 3a : Conversión del monóxido de carbono en función del tiempo de operación (TOS) tras interrumpir la inyección de cloro.

Según los resultados de la figura 3a, la conversión del monóxido de carbono con una carga que ya no contenía más cloro, alcanzaba una meseta de aproximadamente el 50 % de conversión. El catalizador C1 de conversión del monóxido de carbono con vapor, por tanto, no vuelve a su nivel de rendimiento inicial de aproximadamente el 90 %, lo que ilustra el carácter parcialmente irreversible del envenenamiento con cloro.

Ejemplo 3 Procedimiento de producción y de tratamiento de gas de síntesis según el procedimiento de acuerdo con la invención

El ejemplo 3 de acuerdo con la invención se ha efectuado según una parte de la concatenación del procedimiento descrito en la figura 1.

Caudal del gas que se va a tratar (flujo de entrada de la etapa d1): 100 Nm³/h,

Caudal de gas hacia la etapa d2) (efluente obtenido de la etapa de fraccionamiento d1): primera parte): 51,2 Nm³/h,

Caudal de gas hacia la etapa d4) (efluente obtenido de la etapa de fraccionamiento d1): parte complementaria): 48,8 Nm³/h.

Etapa d2) de eliminación de los compuestos halogenados

La masa de captura M1 usada es un sólido industrial a base de alúmina promovida por Na₂O. El sólido M1 tiene un contenido de alúmina del 95 % en masa y de Na₂O del 5 % en masa. Su superficie específica determinada mediante el método BET es de 200 m²/g. El sólido se presenta en forma de piezas extruidas de aproximadamente 3 mm de diámetro. Este sólido se usa en la etapa d2) de eliminación de los compuestos halogenados.

La carga gaseosa con la composición descrita en la tabla 3 (efluente obtenido de la etapa d1) se inyectó en un reactor de lecho fijo cargado con sólido M1. Las condiciones de operación seleccionadas son:

- velocidad espacial horaria VEH (volumen de carga / volumen de masa de captura / hora) = 200 h⁻¹
- presión de operación absoluta: 26 bar
- temperatura del lecho: 250 °C

El seguimiento analítico a la salida del reactor ha permitido determinar el contenido de HCl en el flujo de gas tratado. Los resultados experimentales se dan en la tabla 3 (composición del efluente obtenido de la etapa d2).

Etapa d3) de conversión del CO con vapor

El catalizador C1 usado es un catalizador industrial a base de cobalto y de molibdeno. Este catalizador industrial tiene un contenido de cobalto metálico de un 2,2 % en masa y de molibdeno metálico del 8,3 % en masa. Su superficie específica determinada mediante el método BET es de 196 m²/g. Este catalizador se usa en forma sulfurada. El catalizador se presenta en forma de piezas extruidas de aproximadamente 3 mm de diámetro.

La carga gaseosa con la composición descrita en la tabla 3 (efluente obtenido de la etapa d2) se inyectó en un reactor de lecho fijo cargado con catalizador C1. Las condiciones de operación seleccionadas son:

- velocidad espacial horaria VEH (volumen de carga / volumen de catalizador / hora) = 3000 h⁻¹
- presión de operación absoluta: 26 bar
- temperatura de entrada del lecho catalítico: 250 °C
- temperatura del lecho catalítico: 350 °C

El seguimiento analítico a la salida del reactor ha permitido determinar la conversión del monóxido de carbono. Los resultados experimentales se dan en la tabla 3 (composición del efluente obtenido de la etapa d3)).

Etapa d4) de hidrólisis del COS y del HCN

El catalizador C2 utilizado es un catalizador industrial a base de óxido de titanio. Este catalizador industrial tiene un contenido de óxido de titanio del 85 % en masa. Su superficie específica determinada mediante el método BET es de 120 m²/g. El catalizador se presenta en forma de piezas extruidas de aproximadamente 3 mm de diámetro.

La carga gaseosa con la composición descrita en la tabla 3 (efluente complementario obtenido de la etapa d1) se inyectó en un reactor de lecho fijo cargado con catalizador C2. Las condiciones de operación seleccionadas son:

- velocidad espacial horaria VEH (volumen de carga / volumen de catalizador / hora) = 1500 h⁻¹
- presión de operación absoluta: 26 bar
- temperatura del lecho catalítico: 250 °C

El seguimiento analítico a la salida del reactor ha permitido determinar las conversiones de COS y HCN. Los resultados experimentales se dan en la tabla 3 (composición del efluente obtenido de la etapa d4)).

Los flujos de gas obtenidos de las etapas d3) y d4) se recombinan durante la etapa de recombinación e) a fin de obtener una mezcla de gas que presenta una relación H₂/CO igual a 2. La composición del efluente gaseoso obtenido a la salida de la etapa e) se da en la tabla 4.

Etapa f) de lavado con agua del efluente recombinado

El efluente recombinado obtenido de la etapa e) se lava con agua antes de operar directamente la etapa g) de eliminación de los gases ácidos sobre dicho efluente recombinado lavado.

Etapa g) de eliminación de los gases ácidos

De acuerdo con la invención, el gas de síntesis se purifica mediante un lavado con una solución acuosa de amina para eliminar el CO₂ y el H₂S. La solución acuosa de amina usada está compuesta por un 38 % en masa de metildietanolamina (MDEA), un 8 % en masa de dietanolamina (DEA) y un 54 % en masa de agua, y se usa en las condiciones de operación siguientes en el absorbedor:

- Temperatura: 45 °C
- Presión: 26 bar

Los contenidos residuales de compuestos ácidos en el gas a la salida de la etapa de eliminación g) de los gases ácidos de acuerdo con la invención son: para el H₂S de 1 ppm vol (vol = en volumen), para el CO₂ de 10 ppm vol, para el COS de 8 ppm vol, para el HCN de 1 ppm vol, para el HCl de 0,001 ppm vol.

Se inyectó un flujo de vapor de agua en el gas efluente a la salida de la etapa g). La composición del efluente gaseoso obtenido a la salida de la etapa g) y tras la adición de vapor de agua se da en la tabla 4.

Etapa h) de purificación final

El efluente obtenido de la etapa g) de eliminación de los gases ácidos se somete a una etapa h) de purificación final tal como la descrita en el documento WO2006/008317.

La etapa h) de purificación final comprende un reactor de hidrólisis del COS y el HCN residual, seguido de un lecho protector destinado a atrapar el H₂S residual.

5 La hidrólisis de COS y HCN se efectúa con la ayuda del catalizador C2. La carga gaseosa con la composición descrita en la tabla 4 (efluente obtenido de la etapa g)) se inyectó en un reactor de lecho fijo cargado con catalizador C2. Las condiciones de operación seleccionadas son:

- velocidad espacial horaria VEH (volumen de carga / volumen de catalizador / hora) = 400 h⁻¹
- presión de operación absoluta: 26 bar
- 10 • temperatura del lecho catalítico: 200 °C

15 Se dispone una masa de captura M2 que contiene un 95 % en masa de ZnO en un lecho protector aguas abajo del reactor de hidrólisis. La carga gaseosa obtenida de la unidad de hidrólisis se inyectó así en el lecho protector que contiene la masa de captura M2. El sólido se presenta en forma de piezas extruidas de aproximadamente 3 mm de diámetro. Las condiciones de operación son las siguientes:

- velocidad espacial horaria VEH (volumen de carga / volumen de masa de captura / hora) = 300 h⁻¹
- presión de operación absoluta: 26 bar
- 20 • temperatura del lecho catalítico: 200 °C

El gas de síntesis obtenido de la etapa h) de purificación final contiene 1 ppb en volumen de H₂S, 1 ppb en volumen de COS, 1 ppb en volumen de HCN, 9 ppm en volumen de NH₃.

25 La composición detallada del efluente gaseoso obtenido a la salida de la etapa h) se da en la tabla 4.

Tabla 3. Composición del gas de síntesis en el procedimiento.

	Flujo de gas que se va a tratar a la entrada de d1).	Efluentes obtenidos de la etapa de fraccionamiento d1)	Efluente obtenido de la etapa d2)	Efluente obtenido de la etapa d3)	Efluente obtenido de la etapa d4)
H ₂ (% vol)	14,6	14,6	14,6	39,6	14,6
CO (% vol)	25,7	25,7	25,7	2,0	25,7
CO ₂ (% vol)	6,6	6,6	6,6	31,5	6,6
H ₂ O (% vol)	50,8	50,8	50,8	24,6	50,8
HCl (ppm vol)	50	50	1	1	50
H ₂ S (ppm vol)	4300	4300	4300	4750	4775
COS (ppm vol)	480	480	480	30	3
HCN (ppm vol)	200	200	200	1	1
NH ₃ (ppm vol)	650	650	650	850	850
N ₂ (% vol)	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
H ₂ /CO	0,6	0,6	0,6	19,8	0,6

Tabla 4. Composición del gas de síntesis en el procedimiento.

	Efluente obtenido de la etapa de recombinación e)	Efluente obtenido de la etapa g)	Efluente obtenido de la etapa h)
H ₂ (% vol)	27,4	63,4	63,4
CO (% vol)	13,6	31,5	31,5
CO ₂ (% vol)	19,4	0,001	0,001
H ₂ O (% vol)	37,4	1,0	1,0
HCl (ppm vol)	25	0,001	0,001
H ₂ S (ppm vol)	4762	1	0,001
COS (ppm vol)	17	8	0,001
HCN (ppm vol)	1	1	0,001
NH ₃ (ppm vol)	850	8	9
N ₂ (% vol)	1,7	4,1	4,1
H ₂ /CO	2,0	2,0	2,0

Ejemplo 4 Procedimiento de producción y de tratamiento de gas de síntesis según el procedimiento de acuerdo con la invención

5 Al igual que para el ejemplo 3, el ejemplo 4 de acuerdo con la invención se ha efectuado según una parte de la concatenación del procedimiento descrito en la figura 1. No obstante, en el ejemplo 4, la etapa g) de eliminación de los gases ácidos se lleva a cabo con una solución acuosa de metanol en lugar de una solución acuosa de la amina usada en el ejemplo 3.

10 Caudal del gas que se va a tratar (flujo de entrada de la etapa d1)): 100 Nm³/h,
 Caudal de gas hacia la etapa d2) (efluente obtenido de la etapa de fraccionamiento d1): primera parte): 51,2 Nm³/h,
 Caudal de gas hacia la etapa d4) (efluente obtenido de la etapa de fraccionamiento d1): parte complementaria): 48,8 Nm³/h.

15 Etapas d2) de eliminación de los compuestos halogenados

20 La masa de captura M1 usada es un sólido industrial a base de alúmina promovida por Na₂O. El sólido M1 tiene un contenido de alúmina del 95 % en masa y de Na₂O del 5 % en masa. Su superficie específica determinada mediante el método BET es de 200 m²/g. El sólido se presenta en forma de piezas extruidas de aproximadamente 3 mm de diámetro. Este sólido se usa en la etapa d2) de eliminación de los compuestos halogenados.

La carga gaseosa con la composición descrita en la tabla 5 (efluente obtenido de la etapa d1)) se inyectó en un reactor de lecho fijo cargado con sólido M1. Las condiciones de operación seleccionadas son:

- 25
- velocidad espacial horaria VEH (volumen de carga / volumen de masa de captura / hora) = 200 h⁻¹
 - presión de operación absoluta: 26 bar
 - temperatura del lecho: 250 °C

30 El seguimiento analítico a la salida del reactor ha permitido determinar el contenido de HCl en el flujo de gas tratado. Los resultados experimentales se dan en la tabla 5 (composición del efluente obtenido de la etapa d2)).

Etapas d3) de conversión del CO con vapor

35 El catalizador C1 usado es un catalizador industrial a base de cobalto y de molibdeno. Este catalizador industrial tiene un contenido de cobalto metálico de un 2,2 % en masa y de molibdeno metálico del 8,3 % en masa. Su superficie específica determinada mediante el método BET es de 196 m²/g. Este catalizador se usa en forma sulfurada. El catalizador se presenta en forma de piezas extruidas de aproximadamente 3 mm de diámetro.

40 La carga gaseosa con la composición descrita en la tabla 5 (efluente obtenido de la etapa d2)) se inyectó en un reactor de lecho fijo cargado con catalizador C1. Las condiciones de operación seleccionadas son:

- 45
- velocidad espacial horaria VEH (volumen de carga / volumen de catalizador / hora) = 3000 h⁻¹
 - presión de operación absoluta: 26 bar
 - temperatura de entrada del lecho catalítico: 250 °C
 - temperatura del lecho catalítico: 350 °C

El seguimiento analítico a la salida del reactor ha permitido determinar la conversión del monóxido de carbono. Los resultados experimentales se dan en la tabla 5 (composición del efluente obtenido de la etapa d3)).

50 Etapas d4) de hidrólisis del COS y del HCN

55 El catalizador C2 utilizado es un catalizador industrial a base de óxido de titanio. Este catalizador industrial tiene un contenido de óxido de titanio del 85 % en masa. Su superficie específica determinada mediante el método BET es de 120 m²/g. El catalizador se presenta en forma de piezas extruidas de aproximadamente 3 mm de diámetro.

La carga gaseosa con la composición descrita en la tabla 5 (efluente complementario obtenido de la etapa d1)) se inyectó en un reactor de lecho fijo cargado con catalizador C2. Las condiciones de operación seleccionadas son:

- 60
- velocidad espacial horaria VEH (volumen de carga / volumen de catalizador / hora) = 1500 h⁻¹
 - presión de operación absoluta: 26 bar
 - temperatura del lecho catalítico: 250 °C

El seguimiento analítico a la salida del reactor ha permitido determinar las conversiones de COS y HCN. Los resultados experimentales se dan en la tabla 5 (composición del efluente obtenido de la etapa d4)).

65

Los flujos de gas obtenidos en las etapas d3) y d4) se recombinan durante la etapa de recombinación e) a fin de obtener una mezcla de gas que presenta una relación H₂/CO igual a 2. La composición del efluente gaseoso obtenido a la salida de la etapa e) se da en la tabla 6.

5 Etapa f) de lavado con agua del efluente recombinado

El efluente recombinado obtenido de la etapa e) se lava con agua antes de operar directamente la etapa g) de eliminación de los gases ácidos sobre dicho efluente recombinado lavado.

10 Etapa g) de eliminación de los gases ácidos

De acuerdo con la invención, el gas de síntesis se purifica mediante un lavado con una solución acuosa de metanol para eliminar el CO₂ y el H₂S. La composición acuosa de metanol está compuesta por un 95 % en masa de metanol y un 5 % en masa de agua, y se usa en las condiciones de operación siguientes en el absorbedor:

- Temperatura: -40 °C
- Presión: 26 bar

20 Los contenidos residuales de compuestos ácidos en el gas a la salida de la etapa de eliminación g) de los gases ácidos de acuerdo con la invención son: para el H₂S de 0,1 ppm vol (vol = en volumen), para el CO₂ de 0,5% vol, para el COS de 0,1 ppm vol, para el HCN de 0,1 ppm vol, para el HCl de 0,001 ppm vol.

Se inyectó un flujo de vapor de agua en el gas efluente a la salida de la etapa g). La composición del efluente gaseoso obtenido a la salida de la etapa g) y tras la adición de vapor de agua se da en la tabla 6.

25 Etapa h) de purificación final

El efluente obtenido de la etapa g) de eliminación de los gases ácidos se somete a una etapa h) de purificación final tal como la descrita en el documento WO2006/008317.

30 La etapa h) de purificación final comprende un reactor de hidrólisis del COS y el HCN residual, seguido de un lecho protector destinado a atrapar el H₂S residual.

35 La hidrólisis de COS y HCN se efectúa con la ayuda del catalizador C2. La carga gaseosa con la composición descrita en la tabla 6 (efluente complementario obtenido de la etapa g)) se inyectó en un reactor de lecho fijo cargado con catalizador C2. Las condiciones de operación seleccionadas son:

- velocidad espacial horaria VEH (volumen de carga / volumen de catalizador / hora) = 400 h⁻¹
- presión de operación absoluta: 26 bar
- temperatura del lecho catalítico: 200 °C

45 Se dispone una masa de captura M2 que contiene un 95 % en masa de ZnO en un lecho protector aguas abajo del reactor de hidrólisis. La carga gaseosa obtenida de la unidad de hidrólisis se inyectó así en el lecho protector que contiene la masa de captura M2. El sólido se presenta en forma de piezas extruidas de aproximadamente 3 mm de diámetro. Las condiciones de operación son las siguientes:

- velocidad espacial horaria VEH (volumen de carga / volumen de masa de captura / hora) = 300 h⁻¹
- presión de operación absoluta: 26 bar
- temperatura del lecho catalítico: 200 °C

50 El gas de síntesis obtenido de la etapa h) de purificación final contiene 1 ppb en volumen de H₂S, 1 ppb en volumen de COS, 1 ppb en volumen de HCN, 0,2 ppm en volumen de NH₃.

55 La composición detallada del efluente gaseoso obtenido a la salida de la etapa h) se da en la tabla 6.

Tabla 5. Composición del gas de síntesis en el procedimiento.

	Flujo de gas que se va a tratar a la entrada de d1)	Efluentes obtenidos de la etapa de fraccionamiento d1)	Efluente obtenido de la etapa d2)	Efluente obtenido de la etapa d3)	Efluente obtenido de la etapa d4)
H ₂ (% vol)	14,6	14,6	14,6	39,6	14,6
CO (% vol)	25,7	25,7	25,7	2,0	25,7
CO ₂ (% vol)	6,6	6,6	6,6	31,5	6,6
H ₂ O	50,8	50,8	50,8	24,6	50,8

ES 2 640 131 T3

	Flujo de gas que se va a tratar a la entrada de d1)	Efluentes obtenidos de la etapa de fraccionamiento d1)	Efluente obtenido de la etapa d2)	Efluente obtenido de la etapa d3)	Efluente obtenido de la etapa d4)
(% vol)					
HCl (ppm vol)	50	50	1	1	50
H ₂ S (ppm vol)	4300	4300	4300	4750	4775
COS (ppm vol)	480	480	480	30	3
HCN (ppm vol)	200	200	200	1	1
NH ₃ (ppm vol)	650	650	650	850	850
N ₂ (% vol)	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
H ₂ /CO	0,6	0,6	0,6	19,8	0,6

Tabla 6. Composición del gas de síntesis en el procedimiento.

	Efluente obtenido de la etapa de recombinación e)	Efluente obtenido de la etapa g)	Efluente obtenido de la etapa h)
H ₂ (% vol)	27,4	62,8	62,8
CO (% vol)	13,6	31,2	31,2
CO ₂ (% vol)	19,4	1,0	1,0
H ₂ O (% vol)	37,4	1,0	1,0
HCl (ppm vol)	25	0,001	0,001
H ₂ S (ppm vol)	4762	0,1	0,001
COS (ppm vol)	17	0,1	0,001
HCN (ppm vol)	1	0,1	0,001
NH ₃ (ppm vol)	850	0,1	0,2
N ₂ (% vol)	1,7	4,0	4,0
H ₂ /CO	2,0	2,0	2,0

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento integrado de producción de hidrocarburos líquidos a partir de una carga que contiene al menos una fracción de biomasa y, opcionalmente, al menos una fracción de otra carga, comprendiendo dicho procedimiento al menos las etapas siguientes:
- 10 a) una etapa de pretratamiento de la fracción de biomasa y, opcionalmente, de la otra u otras fracciones, que comprende al menos una de las operaciones a1), a2), a4):
- 15 - a1) secado,
- a2) torrefacción,
- a4) molienda,
- 15 b) una etapa opcional de combinación de la fracción de biomasa pretratada y de la otra u otras fracciones de carga pretratadas o no,
- c) una etapa de gasificación del efluente obtenido de la etapa b) y/o de la fracción pretratada obtenida de la etapa a) y, opcionalmente, de al menos una fracción de otra carga introducida directamente en la etapa de gasificación en un reactor de flujo arrastrado,
- 20 d) una etapa de acondicionamiento del gas de síntesis obtenido de la etapa c) que comprende:
- una etapa d1) de lavado con agua y de fraccionamiento de dicho gas de síntesis en al menos dos efluentes: una primera parte y una parte complementaria,
- 25 - una etapa d2) de eliminación de los compuestos halogenados haciendo pasar dicha primera parte sobre al menos un lecho protector adaptado,
- una etapa d3) de conversión del monóxido de carbono con vapor efectuada sobre el efluente obtenido de la etapa d2),
- una etapa d4) de hidrólisis catalítica de los compuestos COS y HCN contenidos en dicha parte complementaria del efluente obtenido de la etapa d1) a H₂S y NH₃,
- 30 e) una etapa de recombinación de al menos una fracción de cada uno de los efluentes obtenidos de las etapas d3) y d4),
f) una etapa de lavado con agua del efluente recombinado obtenido de la etapa e) para eliminar las impurezas tales como NH₃ y HCl,
- 35 g) una etapa de eliminación de los gases ácidos CO₂ y H₂S contenidos en el efluente de la etapa f) mediante uno o más disolventes químicos o físicos, solos o como mezcla,
h) una etapa de purificación final sobre al menos un lecho protector que permite adsorber las trazas de impurezas restantes en el gas de síntesis obtenido de la etapa g) tales como H₂S, COS, HCN y NH₃,
- 40 i) una etapa de reacción catalítica de síntesis Fischer-Tropsch efectuada sobre el efluente obtenido de la etapa h).
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa de pretratamiento comprende una operación de granulación a3) llevada a cabo tras la operación de torrefacción a2) y antes de la operación de molienda a4).
- 45 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa de pretratamiento comprende una operación de granulación a3) llevada a cabo antes de la operación de torrefacción a2).
4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el efluente obtenido de la etapa e) se somete previamente a una etapa k) de eliminación de los metales pesados sobre al menos un lecho protector adaptado.
- 50 5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos una fracción del efluente obtenido de la etapa d3) de conversión del monóxido de carbono con vapor se envía mezclado con dicha parte complementaria a la etapa de hidrólisis catalítica d4).
- 55 6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la carga comprende al menos una fracción de carga de hidrocarburos.
- 60 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la fracción de biomasa y la fracción de carga de hidrocarburos se secan (a1), se torrefactan (a2), opcionalmente se granulan (a3), y se muelen (a4) por separado y se combinan (b) tras la molienda (a4).
- 65 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la fracción de biomasa y la fracción de carga de hidrocarburos se secan (a1) por separado y se combinan (b) antes de la torrefacción (a2).

9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la fracción de biomasa y la fracción de carga de hidrocarburos se secan (a1), se torrefactan (a2) por separado y se combinan (b) antes de la molienda (a4).
- 5 10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que a la etapa i) de síntesis Fischer-Tropsch le sigue una etapa j) de hidrot ratamiento y/o de isomerización de los cortes de hidrocarburos obtenidos de la etapa i).
- 10 11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la operación de secado a1) se efectúa a una temperatura comprendida entre 20 y 180 °C durante un periodo de tiempo comprendido entre 5 y 180 minutos.
- 15 12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la operación de torrefacción a2) se efectúa a una temperatura comprendida entre 220 y 350 °C durante un periodo de tiempo comprendido entre 5 y 180 minutos, a una presión de operación absoluta comprendida entre 0,1 y 15 bar.
- 20 13. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa c) de gasificación se efectúa en condiciones de temperatura comprendida entre 800 y 1800 °C y de presión absoluta comprendida entre 20 y 120 bar.
- 25 14. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa d2) se efectúa sobre al menos un lecho protector en presencia de una masa de captura que contiene una fase activa de tipo zeolita, y/u óxido de zinc, y/o un óxido básico.
- 30 15. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa d3) se efectúa en presencia de un catalizador que comprende cobalto sulfurado y/o molibdeno sulfurado, a una temperatura de entrada próxima a la temperatura del gas de síntesis obtenido de la etapa de lavado con agua y de fraccionamiento d1).
- 35 16. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa d4) se efectúa a una temperatura comprendida entre 100 y 400 °C en presencia de un catalizador que contiene un compuesto a base de platino, o un óxido de un elemento seleccionado entre el grupo que comprende titanio, zirconio, aluminio, cromo, zinc, o una mezcla de los mismos.
- 40 17. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa h) se efectúa sobre al menos un lecho protector a base de óxido de zinc, Cu/ZnO, carbón activo.
- 45 18. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa i) de síntesis Fischer-Tropsch se lleva a cabo en condiciones de temperatura comprendida entre 170 y 280 °C, de presión absoluta comprendida entre 10 y 60 bar en presencia de un catalizador que comprende cobalto o hierro.
- 50 19 Instalación que permite llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18 que comprende:
- al menos una unidad de pretratamiento (a) de la carga, que comprende una unidad de secado, una unidad de torrefacción, opcionalmente una unidad de granulación, y una unidad de molienda;
 - opcionalmente una unidad de combinación que comprende un conducto (b) que permite reunir los efluentes obtenidos de las diferentes unidades de pretratamiento;
 - una unidad de gasificación (c) de los efluentes pretratados que comprende al menos un reactor de flujo arrastrado;
 - una unidad de acondicionamiento del gas de síntesis que comprende:
 - una unidad de lavado con agua y de fraccionamiento del flujo de gas que permite dividir el flujo de gas de síntesis en al menos dos efluentes;
 - al menos un lecho protector que permite la eliminación de los compuestos halogenados sobre uno de dichos dos efluentes situado aguas arriba de una unidad de conversión del monóxido de carbono con vapor;
 - una unidad de hidrólisis catalítica;
 - una unidad de recombinación (e) de los efluentes obtenidos respectivamente de la unidad de conversión del monóxido de carbono con vapor y de la unidad de hidrólisis catalítica;
 - una unidad de lavado con agua del efluente obtenido de la unidad de acondicionamiento del gas de síntesis;
 - una unidad de eliminación de los gases ácidos contenidos en el efluente lavado;
 - una unidad de purificación final del efluente lavado y desacidificado que comprende al menos un lecho protector;
 - una unidad de reacción de síntesis catalítica Fischer-Tropsch.
- 60
- 65

20. Instalación de acuerdo con la reivindicación 19 que comprende, además, al menos una unidad de hidrotreatmento y/o isomerización de los cortes de hidrocarburos obtenidos de la unidad de reacción de síntesis catalítica Fischer-Tropsch.

5

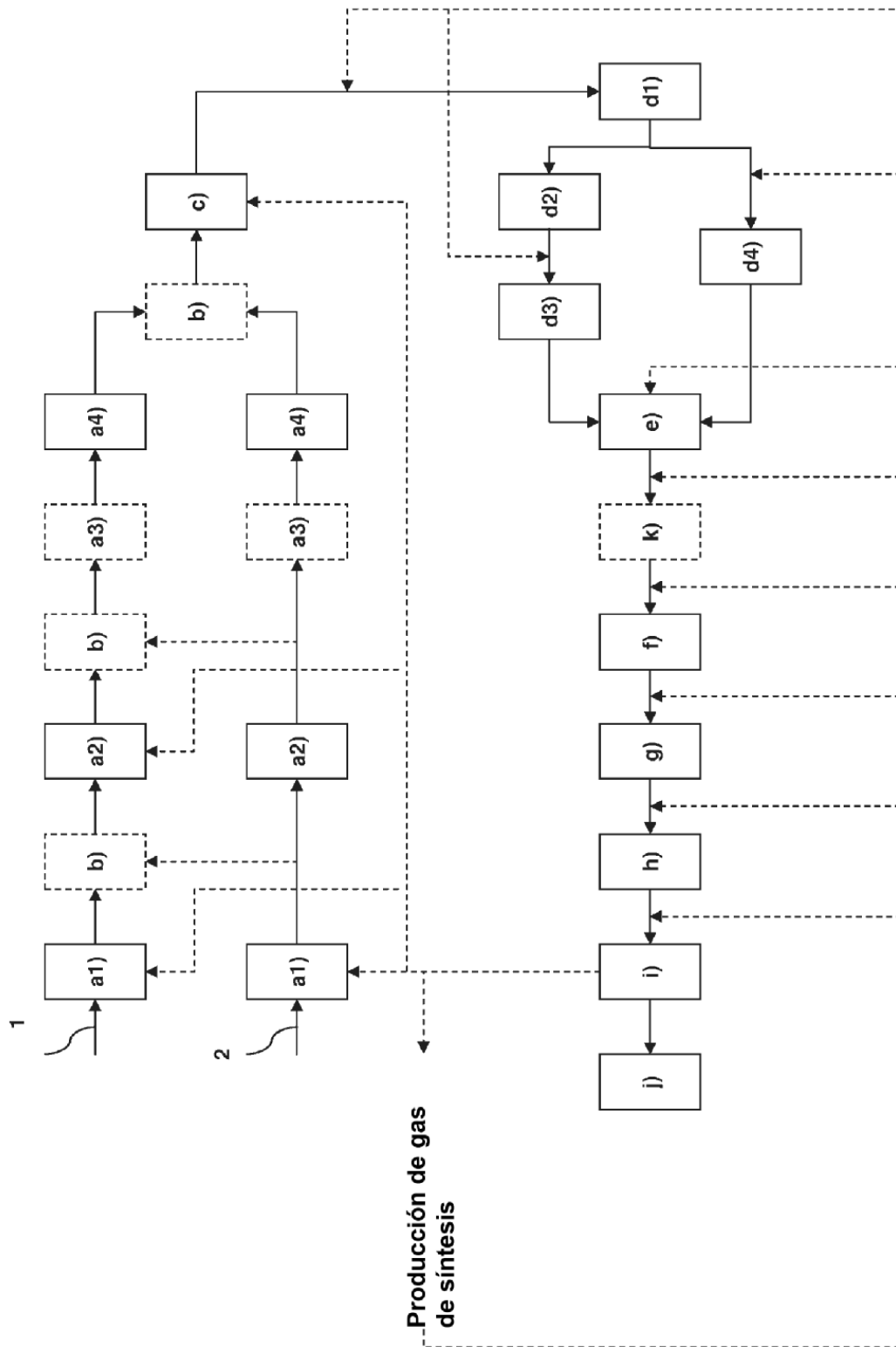


Figura 1

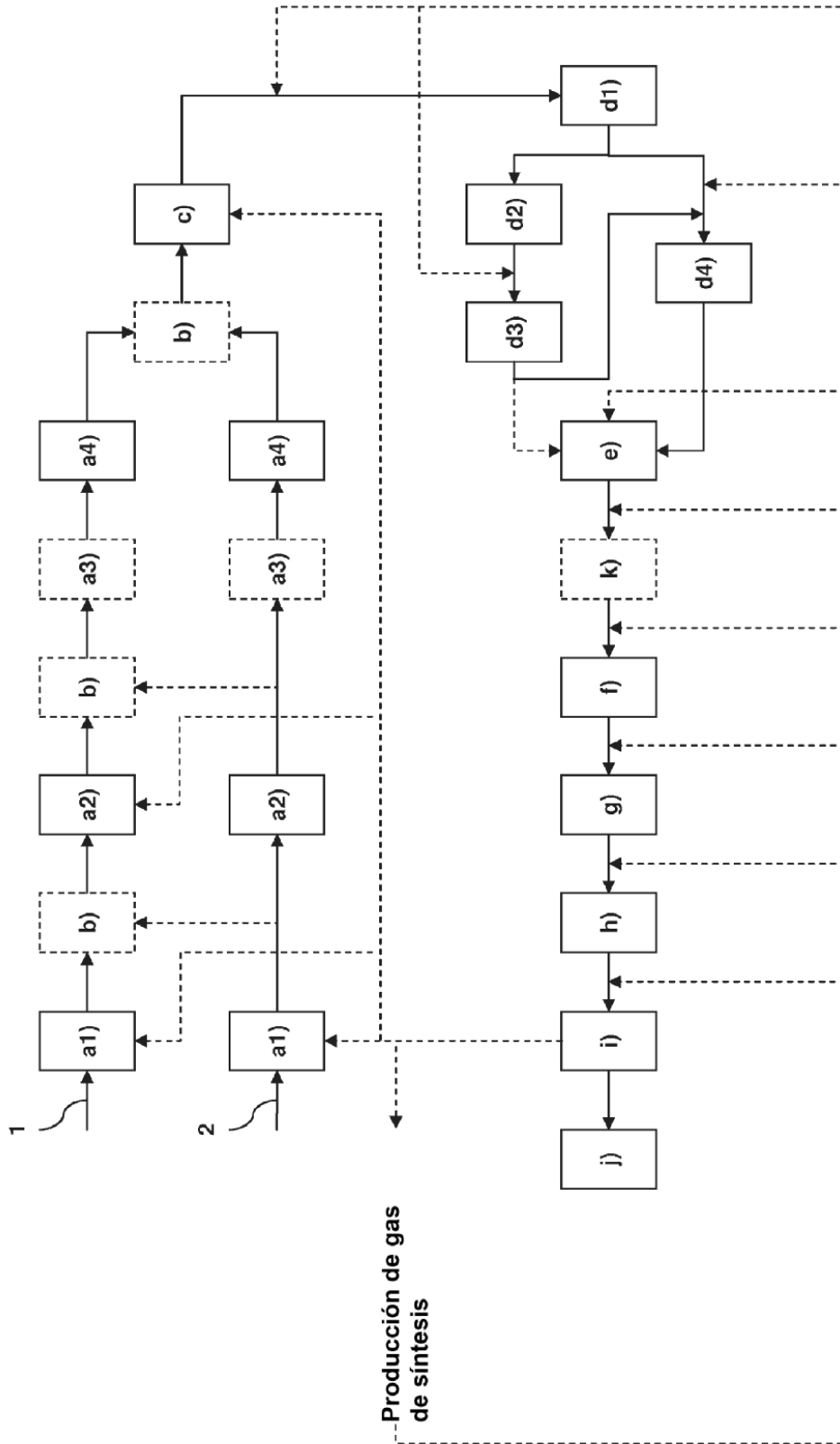


Figura 2