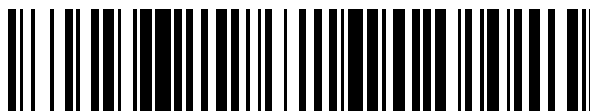


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 736 021**

51 Int. Cl.:

C01B 3/16 (2006.01)

C01B 3/52 (2006.01)

C01B 3/56 (2006.01)

C10G 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2014 PCT/EP2014/077972**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15091490**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2014 E 14824421 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2019 EP 3083492**

54 Título: **Procedimiento de purificación de gas de síntesis mediante lavado con soluciones acuosas de aminas**

30 Prioridad:

17.12.2013 FR 1362751

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

23.12.2019

73 Titular/es:

**AXENS (14.3%)
89 Bd. Franklin Roosevelt, B.P. 50802
92508 Rueil-Malmaison Cedex, FR;
BIONEXT (14.3%);
COMMISSARIAT À L'ENERGIE ATOMIQUE ET
AUX ENERGIES ALTERNATIVES (14.3%);
IFP ENERGIES NOUVELLES (14.3%);
AVRIL (14.3%);
THYSSENKRUPP INDUSTRIAL SOLUTIONS AG
(14.3%) y
TOTAL RAFFINAGE CHIMIE (14.3%)**

72 Inventor/es:

**CHICHE, DAVID;
LUCQUIN, ANNE, CLAIRE y
ULLRICH, NORBERT**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 736 021 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 de purificación de gas de síntesis mediante lavado con soluciones acuosas de aminas

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere al campo de la purificación de gases de síntesis que contienen monóxido de carbono CO, en general. Más en particular, se refiere a los procedimientos que permiten eliminar los gases ácidos tales como, por ejemplo, CO₂, H₂S, COS, y HCN llevando a cabo un lavado con uno o varios disolventes.

10 De manera ventajosa, el procedimiento de la invención se lleva a cabo aguas arriba de una unidad de síntesis de Fischer-Tropsch, con el fin de eliminar las impurezas y, en particular, los gases ácidos que son perjudiciales para el buen funcionamiento de dicha unidad. Se puede usar también para purificar el gas de síntesis empleado, por ejemplo, en las instalaciones de cogeneración, en los procedimientos de síntesis química, tales como los
15 procedimientos de síntesis del metanol.

Técnica anterior

20 Los gases de síntesis son generalmente mezclas gaseosas que comprenden monóxido de carbono CO, hidrógeno H₂, vapor de agua y dióxido de carbono CO₂. Se pueden obtener mediante la transformación de gas natural, carbón, residuos petrolíferos y/o biomasa mediante procedimientos tales como el reformado con vapor, el reformado autotérmico o la oxidación parcial, o incluso mediante la descomposición del metanol, o a partir de cualquier otro procedimiento conocido por el experto en la técnica.

25 Los gases de síntesis contienen compuestos químicos intermedios que pueden ser reutilizados en una multitud de aplicaciones tales como las instalaciones de cogeneración, y/o en los procedimientos de síntesis química tales como los procedimientos de síntesis del metanol, del hidrógeno, del amoníaco, del metano o, incluso, en oxo-química. Los gases de síntesis también se utilizan en los procedimientos de producción de hidrocarburos sintéticos obtenidos, por ejemplo, por la reacción de Fischer-Tropsch. El conjunto de las fracciones GPL (gas licuado de petróleo), nafta,
30 gasolina, queroseno, y gasóleo y bases lubricantes o productos especializados que se derivan de las mismas se caracterizan por un alto nivel de rendimientos técnicos y medioambientales.

Sin embargo, los gases de síntesis crudos obtenidos de acuerdo con los procedimientos a partir de los cuales se derivan contienen, además, un cierto número de impurezas que incluyen compuestos de azufre tales como el sulfuro de hidrógeno H₂S y el sulfuro de carbonilo COS, compuestos de nitrógeno tales como el amoníaco NH₃ y el cianuro de hidrógeno HCN, compuestos halogenados y metales que generalmente se eliminan para que el gas contenga solamente niveles residuales de los mismos, por un lado para no alterar el buen funcionamiento de las unidades
35 aguas abajo y, por otro lado, para respetar las normas medioambientales.

Asimismo, el dióxido de carbono CO₂, aunque se considera inerte en el gas de síntesis para la mayoría de sus
40 aplicaciones, está presente, sin embargo, en grandes cantidades y se debe eliminar también para lograr contenidos del orden de unos pocos tantos por ciento.

Las impurezas presentes en el gas de síntesis no purificado pueden llevar a una corrosión acelerada de las instalaciones en las que se utiliza este, tales como, por ejemplo, las turbinas de gas en unidades de cogeneración (o
45 "IGCC" por *Integrated Gasification Combined Cycle* (ciclo combinado de gasificación integrada) de acuerdo con la terminología inglesa), y pueden envenenar los catalizadores utilizados para los procedimientos de síntesis química, tales como los utilizados en la síntesis de Fischer-Tropsch o del metanol o, incluso, pueden reducir los rendimientos de los materiales utilizados en las pilas de combustible. Las consideraciones ambientales requieren igualmente la eliminación de las impurezas presentes en los gases.

50 En el caso particular de la síntesis de Fischer-Tropsch, las especificaciones sobre el gas de síntesis se refieren, por tanto, a:

- los contenidos relativos de H₂ y CO, para los cuales se optimiza una relación H₂/CO para la síntesis de hidrocarburos, y está comprendida generalmente entre 1,5 y 2,5,
- el contenido de CO₂, que debe ser como máximo de un 5 % para que el funcionamiento de la unidad de Fischer-Tropsch sea óptimo,
- los contenidos de impurezas que incluyen los compuestos de azufre, nitrógeno, halógeno y metálicos que pueden envenenar el catalizador: las especificaciones requeridas a la entrada de la unidad de Fischer-Tropsch
60 son particularmente estrictas, los contenidos presentes en el gas de síntesis deben ser generalmente inferiores a 10 ppb en masa para las impurezas de azufre, inferiores a 10 ppb en masa para el HCN, inferiores a 10 ppb en masa para el NH₃ e inferiores a 10 ppb en masa para las impurezas halogenadas [M.J.A. Tijmensen, A.P.C. Faaij, C.N. Hamelinck, M.R.M. van Hardeveld, "Exploration of the possibilities for production of Fischer-Tropsch liquids and power via biomass gasification", *Biomass and Bioenergy*, 2002, 23(2), 129-152].

65 El gas de síntesis crudo, derivado directamente de la gasificación u obtenido por cualquier otro medio conocido por

el experto en la técnica, debe ser sometido así a etapas de acondicionamiento del gas con el fin de lograr las especificaciones requeridas para la aplicación en la que se utilice.

La etapa de producción de gas de síntesis implementada conduce a una producción de hidrógeno y monóxido de carbono, cuyos contenidos relativos dependen de las cargas utilizadas, del procedimiento y de las condiciones operativas de transformación [C. Higman, M. van der Burgt, "Gasification", *Gulf Publishing*, 2008; C. Ratnasamy, J.P. Wagner, "Water gas shift catalysis", *Catalysis Reviews*, 2009, 51, 325-440]. El gas de síntesis producido puede presentar, por tanto, una relación molar H_2/CO que no es óptima para la reacción de Fischer-Tropsch, particularmente cuando el catalizador utilizado es un catalizador basado en cobalto que requiere ventajosamente una relación molar H_2/CO de aproximadamente 2 para dirigir la síntesis hacia la producción de destilados medios ["Fischer-Tropsch Technology", *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2004, 152, 1-700].

Para conseguir la relación molar H_2/CO requerida por la síntesis de Fischer-Tropsch, el gas de síntesis crudo generalmente se fracciona en dos corrientes, una de las cuales se dirige a una sección de conversión del monóxido de carbono con vapor ("WGS" o *Water Gas Shift* según la terminología inglesa) que permite la producción de una corriente de gas rica en hidrógeno y pobre en monóxido de carbono. No obstante, esta reacción produce grandes cantidades de CO_2 . Las proporciones respectivas entre el flujo de gas que se somete a la reacción de conversión del monóxido de carbono con vapor y dicha porción complementaria se determinan generalmente para obtener, después de la recombinación, un efluente que presente la relación molar H_2/CO requerida para el buen funcionamiento del proceso de Fischer-Tropsch, es decir, de aproximadamente 2. El gas obtenido después de la recombinación tiene así un contenido de CO_2 mayor con respecto al gas de síntesis crudo.

La eliminación de los gases ácidos contenidos en la corriente de gas recombinada, y en particular el CO_2 y el H_2S , se lleva a cabo generalmente mediante lavado con un disolvente.

En particular, la técnica de lavado con un disolvente puede utilizar soluciones acuosas de alcanolaminas tales como la monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), diisopropanolamina (DIPA), metildietanolamina (MDEA) o trietanolamina (TEA) que se usan convencionalmente para el endulzamiento del gas natural. En este caso, los compuestos que se han de eliminar (H_2S , CO_2) reaccionan químicamente con el disolvente [A. Kohl, R. Nielsen, "Gas Purification", *Gulf Publishing*, 1997].

Los contenidos de gases ácidos en el gas de síntesis aguas abajo de la etapa de lavado con un disolvente son generalmente como máximo de unas pocas ppmv de H_2S (generalmente menos de 10 ppmv), y como máximo de unos pocos tantos por ciento de CO_2 (generalmente menos del 7 % en volumen). Debido a las altas cantidades de CO_2 contenidas en los gases de síntesis crudos, generalmente se contemplan aminas que presentan cinéticas de absorción del CO_2 rápidas, principalmente aminas primarias o secundarias como la monoetanolamina (MEA), la dietanolamina (DEA), o aminas terciarias activadas con una amina secundaria. Por ejemplo, el documento US6852144 describe un método de eliminación de los compuestos ácidos presentes en hidrocarburos gaseosos. El método utiliza una solución acuosa de aminas absorbentes que comprende una mezcla de agua-N-metildietanolamina o agua-trietanolamina y que contiene una alta proporción de un compuesto que pertenece al grupo siguiente: piperazina y/o metilpiperazina y/o morfolina.

Uno de los principales inconvenientes de este tipo de esquema es la degradación por el CO de la amina secundaria utilizada como activador de la cinética de absorción del CO_2 . De hecho, el CO puede dar como resultado la formación de sales de tipo formiato de aminas, estables a alta temperatura, y de formamidas por reacción con las aminas primarias y secundarias, productos de degradación de las aminas. Estos compuestos se pueden acumular en el disolvente, causar una disminución en su eficacia y, en algunos casos, conducir a una corrosión acelerada de las instalaciones debido a las propiedades quelantes de ciertos productos de degradación. La formación de estos productos de degradación altera los rendimientos de los procedimientos de lavado con soluciones acuosas de aminas, así como su operabilidad (aumento de la tasa de sustitución del disolvente, en algunos casos procesamiento y/o reactivación del disolvente, aumento de la frecuencia de paradas de las unidades...) y tiene un impacto negativo en el coste del procedimiento (gastos de inversión y explotación).

Por el contrario, las aminas terciarias son muy poco o nada sensibles a la presencia de CO, lo que en este caso produce una degradación reducida del disolvente, aunque presentan cinéticas de eliminación de CO_2 limitadas en comparación con las aminas activadas. El uso de aminas terciarias para el tratamiento de gas de síntesis que contiene una gran cantidad de CO_2 requeriría columnas de absorción de una altura muy grande.

Asimismo, cuando se usan estos disolventes, el contenido mínimo de H_2S que se puede obtener después del tratamiento del gas es de unas pocas ppmv, la eliminación de COS sigue siendo parcial, del orden del 80 % para una eliminación exhaustiva. El HCN también es eliminado, a expensas, sin embargo, de una degradación irreversible del disolvente [A. Kohl, R. Nielsen, "Gas Purification", *Gulf Publishing*, 1997].

Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento mejorado de acondicionamiento y purificación de los gases de síntesis que permita obtener un gas de síntesis compatible con su uso en los procedimientos de síntesis de compuestos hidrocarburo tales como el procedimiento de Fischer-Tropsch.

En la presente invención, el solicitante ha implementado un nuevo procedimiento que permite tratar por separado las corrientes de gas de síntesis en secuencias específicas de etapas y en función de su composición y, en particular, desde el punto de vista de los contenidos de CO₂ y CO.

5 Más en particular, el proceso de la invención incorpora en la cadena del procedimiento una etapa de fraccionamiento del gas de síntesis crudo que se va a tratar en al menos dos efluentes, una primera porción y una porción complementaria, en el que dicha primera porción se somete a una etapa de conversión del monóxido de carbono con vapor; y dicha porción complementaria se somete a una etapa de hidrólisis catalítica del COS y el HCN; las dos corrientes de gas resultantes se tratan después cada una por separado en dos etapas dedicadas a la eliminación de los gases ácidos, tales como el CO₂ y el H₂S, mediante lavado con soluciones acuosas de aminas, antes de una etapa de recombinación de los dos efluentes tratados.

10 El procedimiento de acuerdo con la invención permite reducir de manera significativa la degradación de los disolventes compuestos por soluciones acuosas de aminas, reducir la tasa de sustitución de los disolventes, mejorar los rendimientos y la operabilidad del procedimiento reduciendo a la vez el flujo de disolventes necesario para la eliminación de los gases ácidos. Además de las ventajas observadas en términos de rendimientos de eliminación de los gases ácidos, el procedimiento de acuerdo con la invención es económicamente más interesante al permitir también ganancias significativas en cuanto a los gastos de inversión y explotación.

Breve descripción de la invención

20 En particular, la invención se refiere a un procedimiento de purificación del gas de síntesis que comprende al menos las etapas siguientes:

- 25 a) una etapa de división del gas de síntesis en al menos una primera y una segunda corriente de gas de síntesis de la misma composición,
- b1) una etapa de conversión del monóxido de carbono con vapor de la primera corriente de gas de síntesis resultante de la etapa a), para producir un efluente gaseoso que comprende al menos hidrógeno H₂ y dióxido de carbono CO₂,
- 30 b2) una etapa de eliminación de los gases ácidos del efluente gaseoso resultante de la etapa b1) poniendo en contacto dicho efluente con una solución acuosa de aminas que comprende al menos una amina primaria y/o secundaria, mezclada o no con al menos una amina terciaria o una amina secundaria denominada de impedimento estérico que contiene al menos un carbono cuaternario en α (alfa) respecto al nitrógeno o dos carbonos terciarios en posición α y α' ,
- 35 c1) una etapa de hidrólisis catalítica del CO y del HCN presentes en la segunda corriente de gas de síntesis que no ha sido sometida a la reacción de conversión del monóxido de carbono con vapor,
- c2) una etapa de eliminación de los gases ácidos de la corriente de gas de síntesis resultante de la etapa de hidrólisis catalítica de COS y HCN c1), poniendo en contacto dicha corriente con una solución acuosa de aminas que comprende al menos una amina terciaria,
- 40 d) la recombinación de al menos una parte de los efluentes gaseosos resultantes de las etapas b2) y c2) para obtener un gas de síntesis purificado.

El gas de síntesis purificado así obtenido comprende menos del 5 % en volumen de dióxido de carbono CO₂, preferentemente menos del 2 % en volumen de CO₂, y menos de 50 ppmv de H₂S, preferentemente menos de 10 ppmv de H₂S, preferentemente menos 5 ppmv de H₂S, más preferentemente menos de 1 ppmv de H₂S y también cantidades residuales de COS y HCN, y preferentemente menos de 20 ppmv de COS, preferentemente menos de 10 ppmv de COS, más preferentemente menos de 5 ppmv de COS e, incluso más preferentemente, menos de 2 ppmv de COS, y menos de 10 ppmv de HCN, preferentemente menos de 5 ppmv de HCN, más preferentemente menos de 1 ppmv de HCN.

Además, el gas de síntesis resultante de la etapa d) de recombinación contiene H₂ y CO, y presenta ventajosamente una relación molar H₂/CO comprendida preferentemente entre 0,5 y 4, preferentemente entre 1 y 3, más preferentemente entre 1,5 y 2,5.

Una ventaja de la presente invención radica en el hecho de tratar por separado las corrientes de gases de síntesis en secuencias específicas de etapas y en función de su diferencia de composición, en particular, de su diferencia de contenidos de CO y CO₂.

Una ventaja de la presente invención es que permite reducir de manera significativa la degradación de las soluciones acuosas de aminas usadas en las etapas de eliminación de los gases ácidos, en particular minimizando el contacto entre CO y las aminas primarias y secundarias, y disminuyendo considerablemente la tasa de formación de productos de degradación tales como, por ejemplo, las formamidas y las sales de aminas estables con la temperatura.

Una ventaja de la presente invención es la de proporcionar un procedimiento con operabilidad y rendimientos mejorados, ya que permite disminuir la tasa de sustitución de los disolventes.

Una ventaja de la presente invención es la de proporcionar un procedimiento de coste reducido debido al tratamiento

separado de las corrientes de gas de síntesis, que permite una eliminación más eficaz y con más rendimiento del H_2S , COS y HCN , y así una reducción global de las corrientes de aminas necesarias, una reducción del tamaño de las unidades de tratamiento y, así, una ganancia en cuanto a los gastos de inversión y explotación.

- 5 Por otro lado, el procedimiento de acuerdo con la presente invención permite la eliminación de una gran cantidad de impurezas tales como H_2S , COS , CO_2 , HCN , NH_3 y metales opcionalmente presentes en los gases de síntesis.

Descripción detallada de la invención

- 10 El gas de síntesis tratado en el procedimiento de la invención se puede obtener ventajosamente por la transformación de gas natural, carbón o biomasa mediante procedimientos tales como el reformado con vapor, el reformado autotérmico o la oxidación parcial, o incluso mediante la descomposición del metanol, o a partir de cualquier otro procedimiento conocido por el experto en la técnica.

- 15 Además, el gas de síntesis se puede obtener igualmente a partir de una carga que comprende al menos una fracción de biomasa y, opcionalmente, al menos una fracción de otra carga. 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.

- El gas de síntesis se puede obtener igualmente a partir de una carga que comprende, 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 inglesa). Dicha fracción de carga de hidrocarburos en el contexto de la
 25 presente invención se entiende que es una fracción de carga que puede contener ventajosamente al menos carbón, coque de petróleo (*petcoke* según la terminología inglesa), 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/dispersión de FCC, GO pesado/VGO de coquización, residuo de viscoreducción o procedimientos térmicos similares, etc...), arenas bituminosas o sus derivados, gases de esquisto y
 30 esquistos bituminosos o sus derivados, biomasa líquida (como, por ejemplo: aceite de colza, aceite de palma, aceite de pirólisis,...), biomasa en dispersión o *slurry*, según la terminología inglesa, 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.

- 35 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, físicos, sola o como mezcla.

- 40 La composición del gas de síntesis crudo depende de la carga y del procedimiento utilizados para la preparación del gas. El gas de síntesis crudo contiene generalmente monóxido de carbono CO , hidrógeno H_2 , dióxido de carbono CO_2 y agua. En particular, el gas de síntesis contiene entre un 5 y un 65 % en volumen de CO , preferentemente entre un 10 y un 50 % en volumen de CO , preferentemente entre un 12 y un 45 % en volumen de CO , y entre un 1 y un 65 % en volumen de H_2 , preferentemente entre un 3 y un 50 % en volumen de H_2 , preferentemente entre un 5 y un 35 % en volumen de H_2 , y entre un 1 y un 50 % en volumen de CO_2 , preferentemente entre un 5 y un 45 % en volumen de CO_2 , preferentemente entre un 10 y un 40 % en volumen de CO_2 .

- En general, un gas de síntesis contiene numerosas impurezas tales como compuestos de azufre (tales como H_2S , COS , mercaptanos), compuestos de nitrógeno (tales como NH_3 , HCN), compuestos halogenados (HF , HCl , HBr , HI)
 50 y también metales tales como, por ejemplo, mercurio, selenio y carbonilos metálicos.

- Los contenidos de impurezas en el gas de síntesis crudo dependen de la carga y del procedimiento utilizados para la preparación del gas. Más en particular, los contenidos de compuestos de azufre pueden estar comprendidos entre 20 y 20 000 ppmv, incluso entre 50 y 15 000 ppmv. Los contenidos de compuestos de nitrógeno pueden estar
 55 comprendidos entre 20 y 20 000 ppmv, incluso entre 50 y 15 000 ppmv.

a) Etapa a) de fraccionamiento del gas de síntesis crudo

- De acuerdo con la invención, el gas de síntesis se somete a una etapa a) de fraccionamiento o división en al menos
 60 dos efluentes de la misma composición, una primera porción y una porción complementaria sometidas a las siguientes etapas:

- una etapa b1) de conversión del monóxido de carbono con vapor efectuada en dicha primera porción del efluente resultante de la etapa a);
 - una etapa c1) de hidrólisis catalítica de los compuestos COS y HCN contenidos en dicha porción complementaria del efluente resultante de la etapa a) a H_2S y NH_3 .
- 65

De acuerdo con el procedimiento de la invención, las proporciones respectivas de dichas corrientes resultantes de la etapa a) de división se determinan ventajosamente a fin de obtener un efluente recombinado que, después de etapas opcionales de purificación destinadas a eliminar las impurezas residuales, alimenta la etapa de síntesis de Fischer-Tropsch, y presenta una relación molar H_2/CO comprendida preferentemente entre 0,5 y 4, preferentemente entre 1 y 3, más preferentemente entre 1,5 y 2,5.

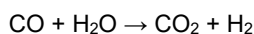
Preferentemente, la primera corriente representa al menos de un 20 a un 80 % en volumen, preferentemente de un 30 a un 70 % en volumen, preferentemente de un 40 a un 60 % en volumen de la corriente de gas de síntesis que entra en dicha etapa a).

b1) Etapa b1) de conversión del monóxido de carbono con vapor

Dicha etapa b1) permite producir un efluente gaseoso rico en H_2 y pobre en monóxido de carbono CO . No obstante, esta reacción produce grandes cantidades de CO_2 .

La etapa de producción del gas de síntesis generalmente conduce generalmente a una producción de hidrógeno y 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 basado en cobalto que requiere ventajosamente una relación molar H_2/CO óptima de aproximadamente 2 para dirigir la síntesis hacia la producción de destilados medios.

Para alcanzar la relación molar H_2/CO requerida por la síntesis de Fischer-Tropsch, la primera porción del efluente resultante de la etapa a) de fraccionamiento se dirige, de acuerdo con la invención, a una sección de conversión del monóxido de carbono con vapor b1) que permite producir una corriente gaseosa rica en hidrógeno y dióxido de carbono y pobre en monóxido de carbono de acuerdo con la reacción siguiente:



De forma preferente, la etapa b1) se efectúa a una temperatura de entrada comprendida entre 150 y 280 °C, preferentemente entre 200 y 280 °C.

Ventajosamente, la etapa b1) de reacción de conversión del monóxido de carbono con vapor se lleva a cabo a una presión absoluta de entre 2 y 12 MPa (20 y 120 bar), preferentemente entre 2,5 y 6 MPa (25 y 60 bar) y, más preferentemente, entre 3 y 5 MPa (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 de 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 b1) 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 Mendeléiev (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 sulfuro de cobalto y/o sulfuro de molibdeno. 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 de salida.

Si es necesario, se puede realizar una adición de agua en forma líquida, preferentemente 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 H_2O/CO a la entrada de la unidad de la etapa b1). Ventajosamente, la etapa b1) se lleva a cabo con una relación H_2O/CO comprendida entre 0,5 y 100, preferentemente entre 0,5 y 25 y, más preferentemente entre 1,5 y 10. Debido al carácter exotérmico de la reacción de conversión del monóxido de carbono con vapor, el efluente resultante de esta etapa presenta una temperatura comprendida entre 250 y 550 °C.

Ventajosamente, el catalizador utilizado durante la etapa de conversión del monóxido de carbono con vapor b1) permite también favorecer las reacciones de hidrólisis del oxisulfuro de carbono (COS) y del cianuro de hidrógeno (HCN) en H_2S y NH_3 . Esta etapa permite la eliminación parcial del COS y el HCN que son venenos para el catalizador de la síntesis de Fischer-Tropsch. Por otro lado, la hidrólisis del COS y el HCN durante la etapa de conversión del monóxido de carbono con vapor b1) permite una eliminación más exhaustiva del COS y el HCN, cuando se combina con la etapa de eliminación de los gases ácidos b2) situada aguas abajo. Además, al efectuar la hidrólisis del HCN durante esta etapa, el disolvente usado en la etapa b2) situada aguas abajo está protegido también de una degradación de las aminas reactivas la cual, dado el caso, podría ser causada por la presencia del HCN.

De acuerdo con la invención, la etapa b1) hace posible obtener un efluente gaseoso que comprende al menos hidrógeno H_2 y dióxido de carbono CO_2 . Dicho efluente contiene ventajosamente entre un 5 y un 95 % en volumen de H_2 , preferentemente entre un 10 y un 80 % en volumen de H_2 , preferentemente entre un 20 y un 60 % en

volumen de H₂, y contiene entre un 5 y un 60 % en volumen de dióxido de carbono CO₂, preferentemente entre un 10 y un 50 % de volumen de CO₂, preferentemente entre un 15 y un 45 % de volumen de CO₂.

Dicho efluente también contiene ventajosamente menos de un 15 % en volumen de monóxido de carbono CO, preferentemente menos de un 10 % en volumen de CO, más preferentemente menos de un 5 % en volumen de CO, incluso más preferentemente menos de un 3 % en volumen de CO

Ventajosamente, el efluente que sale de la etapa b1) de conversión del monóxido de carbono con vapor contiene también menos de 100 ppmv de COS, preferentemente menos de 80 ppmv de COS y, más preferentemente, menos de 60 ppmv de COS, y menos de 10 ppmv de HCN, preferentemente menos de 5 ppmv de HCN y, más preferentemente, menos de 2 ppmv de HCN.

En una variante del procedimiento de acuerdo con la invención, el efluente gaseoso resultante de la etapa b1) de conversión del monóxido de carbono con vapor se envía a una etapa de hidrólisis catalítica del COS y el HCN a H₂S y NH₃ (etapa b1'), preferentemente después de enfriar a una temperatura comprendida entre 100 y 400 °C, preferentemente entre 200 y 350 °C. La etapa b1') se lleva a cabo, por tanto, en las mismas condiciones operativas que las de la etapa de hidrólisis catalítica c1) que se describe más adelante.

Ventajosamente, el efluente que sale de la unidad de hidrólisis de la etapa b1') contiene también menos de 50 ppmv de COS, preferentemente menos de 25 ppmv de COS y, más preferentemente, menos de 10 ppmv de COS, y menos de 5 ppmv de HCN, preferentemente menos de 1 ppmv de HCN y, más preferentemente, menos de 0,5 ppmv de HCN.

Según otra variante, la etapa b1') de hidrólisis catalítica de los compuestos COS y HCN presentes en la primera corriente de gas de síntesis resultante de la etapa b1) se puede implementar ventajosamente en la etapa b2) de eliminación de los gases ácidos de dicha primera corriente de gas de síntesis. Esta realización se describe en la patente FR 2950265.

Lavado con agua del efluente resultante de la etapa b1)

En una realización preferente, el efluente resultante de la etapa b1) se lava con agua. Esta etapa de lavado con agua presenta la ventaja de eliminar impurezas tales como NH₃ y HCl solubles en agua y particularmente perjudiciales para la operación de la etapa b2) de eliminación de los gases ácidos.

b2) Etapa b2) de eliminación de los gases ácidos del efluente gaseoso resultante de la etapa b1)

De acuerdo con la invención, se lleva a cabo una etapa de eliminación de los gases ácidos del efluente gaseoso que resulta de la etapa b1) de conversión del monóxido de carbono con vapor, y que se ha sometido opcionalmente a la etapa b1') de hidrólisis catalítica del COS y el HCN, poniendo en contacto dicho efluente con una solución acuosa de aminas que comprende al menos una amina primaria y/o secundaria, mezclada o no con al menos una amina terciaria o secundaria con impedimento estérico.

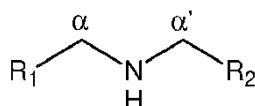
Se entiende por "gases ácidos" particularmente los compuestos de azufre H₂S y COS, y el CO₂ que queda en el efluente gaseoso resultante de la etapa b1).

La composición del efluente gaseoso resultante de la etapa b1), rico en H₂ y CO₂ y pobre en monóxido de carbono CO, permite el uso en dicha etapa b2) de una solución acuosa de aminas adecuada. En particular, se puede utilizar una solución acuosa de aminas que asegure una eliminación exhaustiva del CO₂ y del COS mediante cinéticas de reacción rápidas pero sensibles a la presencia de CO. Tales disolventes están constituidos por soluciones acuosas de aminas primarias y/o secundarias, opcionalmente mezcladas con una amina terciaria o una amina secundaria con impedimento estérico.

En la presente descripción por "amina terciaria" se entiende cualquier molécula que tiene una o más funciones amino y cuya totalidad de funciones amino son terciarias.

En la presente descripción por "amina secundaria con impedimento estérico" se entiende cualquier molécula que tiene una o más funciones amino y cuyas funciones amino son terciarias o secundarias con impedimento estérico, siendo al menos una de ellas secundaria y estando caracterizada por un impedimento estérico.

Por "impedimento estérico" de la función amino secundaria se entiende o bien la presencia de al menos un carbono cuaternario en α (alfa) respecto al nitrógeno o bien la presencia de dos carbonos terciarios en posición α y α'. Las posiciones α y α' respecto al nitrógeno se definen como en la representación siguiente:



Preferentemente, la amina o aminas primarias se seleccionan entre monoetanolamina, aminoetanolamina, diglicolamina, 2-amino-2-metil-1-propanol y sus derivados no sustituidos en N, solas o como mezcla.

Preferentemente, la amina o aminas secundarias se seleccionan entre dietanolamina (DEA), diisopropanolamina, piperazina y sus derivados en los que al menos un átomo de nitrógeno no está sustituido, morfolina y sus derivados no sustituidos en N, piperidina y sus derivados no sustituidos en N, N-(2'-hidroxietil)-2-amino-2-metil-1-propanol, N-(2'-hidroxipropil)-2-amino-2-metil-1-propanol, N-(2'-hidroxibutil)-2-amino-2-metil-1-propanol, solas o como mezcla.

En el caso en el que dicha etapa b2) se lleva a cabo en presencia de una solución acuosa de aminas que comprende al menos una amina primaria y/o secundaria, mezclada con al menos una amina terciaria o una amina secundaria con impedimento estérico, la amina o aminas primarias y/o secundarias se denominan "activadores". Este tipo de formulación permite optimizar las capacidades de absorción de los gases ácidos así como las cinéticas de absorción del CO₂ y del COS. Puesto que las cinéticas de absorción del CO₂ y del COS están maximizadas mediante el uso de una amina primaria o una amina secundaria, la eliminación de los gases ácidos del efluente gaseoso se verá particularmente favorecida.

Preferentemente, la amina o aminas terciarias se seleccionan entre metildietanolamina (MDEA), trietanolamina, etildietanolamina, dietiletanolamina, dimetiletanolamina, 1-metil-4-(3-dimetilaminopropil)-piperazina, 1-etil-4-(dietilaminoetil)-piperazina, 1-metil-4-hidroxi-piperidina, 1-metil-2-hidroximetil-piperidina, terc-butildietanolamina, 1,2-bis(2-dimetilaminoetoxi)-etano, bis(dimetilamino-3-propil)-éter, bis(dietilamino-3-propil)-éter, (dimetilamino-2-etil)-(dimetilamino-3-propil)-éter, (dietilamino-2-etil)-(dimetilamino-3-propil)-éter, (dietilamino-2-etil)-(dietilamino-3-propil)-éter, N-metil-N-(3-metoxipropil)-2-aminoetanol, N-metil-N-(3-metoxipropil)-1-amino-2-propanol, N-metil-N-(3-metoxipropil)-1-amino-2-butanol, N-etil-N-(3-metoxipropil)-2-aminoetanol, N-etil-N-(3-metoxipropil)-1-amino-2-propanol, N-etil-N-(3-metoxipropil)-1-amino-2-butanol, N-isopropil-N-(3-metoxipropil)-2-aminoetanol, N-isopropil-N-(3-metoxipropil)-1-amino-2-propanol, N-isopropil-N-(3-metoxipropil)-1-amino-2-butanol, 1-(4-morfolino)-2-(metilisopropilamino)-etano, 1-(4-morfolino)-2-(metil-terc-butilamino)-etano, 1-(4-morfolino)-2-(diisopropilamino)-etano, 1-(4-morfolino)-2-(1-piperidinil)-etano, solos o como mezcla.

Preferentemente, la amina o aminas secundarias con impedimento estérico se seleccionan entre N-(2'-hidroxietil)-2-amino-2-metil-1-propanol, N-(2'-hidroxipropil)-2-amino-2-metil-1-propanol, N-(2'-hidroxibutil)-2-amino-2-metil-1-propanol.

Las aminas primarias o secundarias denominadas "activadores" se pueden seleccionar, por ejemplo, preferentemente entre las moléculas siguientes:

- monoetanolamina,
- dietanolamina,
- N-butiletanolamina,
- aminoetiletanolamina,
- diglicolamina,
- piperazina,
- 1-metilpiperazina,
- 2-metilpiperazina,
- N-(2-(hidroxietil)piperazina,
- N-(2-(aminoetil)piperazina,
- morfolina,
- 3-(metilamino)propilamina,
- 1,6-hexanodiamina y todos sus derivados N-alquilados de forma diversa tales como, por ejemplo, N,N'-dimetil-1,6-hexanodiamina, N-metil-1,6-hexanodiamina o N,N',N'-trimetil-1,6-hexanodiamina.

De acuerdo con una primera realización, la solución acuosa de aminas comprende entre un 10 % y un 90 % en masa de una amina primaria, preferentemente entre un 20 % y un 60 % en masa, más preferentemente entre un 25 % y un 50 % en masa; la solución comprende entre un 10 % y un 90 % en masa de agua, preferentemente entre un 40 % y un 80 % en masa de agua, más preferentemente entre un 50 % y un 75 % en masa de agua.

De acuerdo con una segunda realización, la solución acuosa de aminas comprende entre un 10 % y un 90 % en masa de una amina secundaria, preferentemente entre un 20 % y un 60 % en masa, más preferentemente entre un 25 % y un 50 % en masa; la solución comprende entre un 10 % y un 90 % en masa de agua, preferentemente entre un 40 % y un 80 % en masa de agua, más preferentemente entre un 50 % y un 75 % en masa de agua.

De acuerdo con una tercera realización, la solución acuosa de aminas comprende entre un 10 % y un 90 % en masa de una amina terciaria, preferentemente entre un 20 % y un 60 % en masa, más preferentemente entre un 25 % y un 50 % en masa; la solución comprende entre un 10 % y un 90 % en masa de agua, preferentemente entre un 40 % y un 80 % en masa de agua, más preferentemente entre un 50 % y un 75 % en masa de agua; y la solución comprende de un 0,5 % a un 30 % en masa de dicho activador, preferentemente de un 0,5 % a un 15 % en masa, más preferentemente de un 0,5 % a un 10 % en masa.

De acuerdo con una cuarta realización, la solución acuosa de aminas comprende entre un 10 % y un 90 % en masa de una amina secundaria con impedimento estérico, preferentemente entre un 20 % y un 60 % en masa, más

preferentemente entre un 25 % y un 50 % en masa; la solución comprende entre un 10 % y un 90 % en masa de agua, preferentemente entre un 40 % y un 80 % en masa de agua, más preferentemente entre un 50 % y un 75 % en masa de agua; y la solución comprende de un 0,5 % a un 30 % en masa de dicho activador, preferentemente de un 0,5 % a un 15 % en masa, más preferentemente de un 0,5 % a un 10 % en masa.

La etapa b2) de eliminación de los gases ácidos comprende una primera etapa de absorción de los compuestos ácidos del gas de síntesis que se va a tratar poniendo en contacto este gas con el disolvente en un absorbedor que opera a la presión del gas que se va a tratar, seguido de una etapa de regeneración del disolvente, que generalmente se lleva a cabo a una presión ligeramente superior a la presión atmosférica.

Dicha etapa de extracción de los gases ácidos se puede implementar ventajosamente en una columna de absorción de gases ácidos. La columna de absorción puede estar equipada ventajosamente con cualquier tipo de componente interno que favorezca el contacto gas/líquido conocido por el experto en la técnica, tales como platos, rellenos al azar, rellenos estructurados, estando distribuido el disolvente en la parte superior de dicha columna y circulando el gas a contracorriente en su interior. Dicha etapa de regeneración del disolvente se puede implementar ventajosamente para reducir el consumo de disolvente en la unidad que puede ser regenerado de este modo, y generalmente se lleva a cabo en una columna equipada en la parte inferior con un evaporador y en la superior con un condensador que permite enfriar los compuestos ácidos liberados por la regeneración. Esta etapa de regeneración térmica se efectúa generalmente a una presión ligeramente superior a la presión atmosférica, generalmente de entre 0,1 y 0,5 MPa (1 y 5 bar), preferentemente entre 0,15 y 0,3 MPa (1,5 y 3 bar). La temperatura en la parte inferior de la columna generalmente está comprendida entre 100 y 160 °C, más preferentemente entre 100 y 140 °C. La columna de regeneración puede estar equipada ventajosamente con cualquier tipo de componente interno que favorezca el contacto gas/líquido conocido por el experto en la técnica, tales como platos, rellenos al azar, rellenos estructurados. Esta etapa de regeneración se puede llevar a cabo ventajosamente en dos etapas a fin de eliminar, por un lado, una corriente gaseosa rica en CO₂ y, por otro, una corriente gaseosa rica en H₂S.

De acuerdo con otra realización, esta etapa de regeneración puede comprender ventajosamente una etapa de regeneración parcial del disolvente mediante expansión a una presión absoluta ligeramente superior a la presión atmosférica, generalmente entre 0,1 y 1 MPa (1 y 10 bar), preferentemente entre 0,1 y 0,5 MPa (1 y 5 bar), pudiendo reintroducir el disolvente parcialmente regenerado en la columna de absorción en un nivel intermedio entre la parte superior y la parte inferior de la columna.

La etapa de absorción de los gases ácidos se lleva a cabo ventajosamente a una presión absoluta comprendida entre 2 y 12 MPa (20 y 120 bar), preferentemente entre 2,5 y 6 MPa (25 y 60 bar) y, más preferentemente, entre 3 y 5 MPa (30 y 50 bar). La etapa de absorción de los gases ácidos se realiza ventajosamente a una temperatura comprendida entre 20 y 100 °C, preferentemente entre 30 y 80 °C.

La etapa b1) permite obtener un efluente gaseoso, el efluente gaseoso pobre en H₂S y CO₂. Preferentemente, dicho efluente gaseoso comprende menos de un 5 % en volumen de dióxido de carbono CO₂, preferentemente menos de un 1 % en volumen de CO₂ y menos de 50 ppmv de H₂S, preferentemente menos de 10 ppmv de H₂S, preferentemente menos de 5 ppmv de H₂S, preferentemente menos de 1 ppmv de H₂S.

Dicho efluente gaseoso de dicha etapa b2) también contiene ventajosamente menos de 20 ppmv de COS, preferentemente menos de 10 ppmv de COS, preferentemente menos de 5 ppmv de COS, preferentemente menos de 2 ppmv de COS y menos de 10 ppmv de HCN, preferentemente menos de 5 ppmv de HCN, preferentemente menos de 1 ppmv de HCN.

Los contenidos relativos de CO y H₂ en el efluente gaseoso son idénticos a los de la corriente de gas resultante de la etapa b1) que alimenta la etapa b2).

c1) Etapa c1) de hidrólisis catalítica de los compuestos COS y HCN

De acuerdo con el procedimiento de la invención, la porción complementaria resultante de la etapa a) se somete a una etapa de hidrólisis catalítica del COS y el HCN a H₂S y NH₃ (etapa c1). Esta etapa permite la eliminación parcial del COS y el HCN que son venenos para el catalizador de la síntesis de Fischer-Tropsch. Por otro lado, la implementación de la etapa de hidrólisis catalítica c1) permite una eliminación más exhaustiva del COS y el HCN, cuando se combina con la etapa de eliminación de los gases ácidos c2) situada aguas abajo. Además, al llevar a cabo la hidrólisis del HCN durante esta etapa, el disolvente utilizado en la etapa c2) también está protegido de la degradación de las aminas reactivas, la cual, dado el caso, podría ser causada por la presencia del HCN.

La etapa c1) de hidrólisis catalítica del oxisulfuro de carbono (COS) y el cianuro de hidrógeno (HCN) de acuerdo con la invención se lleva a cabo ventajosamente 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.

Preferentemente, el catalizador de hidrólisis es un catalizador a base de óxido de titanio. El catalizador utilizado puede contener también al menos dos metales alcalinos, alcalino-térreos y/o tierras raras, obtenidos, por ejemplo, a

partir de precursores tales como potasa, sosa, 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 realiza ventajosamente a una temperatura comprendida entre 100 y 400 °C, preferentemente entre 200 y 350 °C.

- 5 Ventajosamente, la etapa c1) de hidrólisis catalítica del COS y el HCN se lleva a cabo a una presión absoluta comprendida entre 2 y 12 MPa (20 y 120 bar), preferentemente entre 2,5 y 6 MPa (25 y 60 bar) y, más preferentemente, entre 3 y 5 MPa (30 y 50 bar).

- 10 El gas de síntesis a la salida de la unidad de hidrólisis de la etapa c1) contiene ventajosamente entre un 5 y un 65 % en volumen de CO, preferentemente entre un 10 y un 50 % en volumen de CO, preferentemente entre un 12 y un 45 % en volumen de CO, y entre un 1 y un 65 % en volumen de H₂, preferentemente entre un 3 y un 50 % en volumen de H₂, preferentemente entre un 5 y un 35 % en volumen de H₂, y entre un 1 y un 50 % en volumen de CO₂, preferentemente entre un 5 y un 45 % en volumen de CO₂, preferentemente entre un 10 y un 40 % en volumen de CO₂.

- 15 Dicho efluente a la salida de la unidad de hidrólisis de la etapa c1) contiene también ventajosamente menos de 25 ppmv de COS, preferentemente menos de 10 ppmv de COS y, más preferentemente, menos de 5 ppmv de COS, y menos de 5 ppmv de HCN, preferentemente menos de 1 ppmv de HCN y, más preferentemente, menos de 0,5 ppmv de HCN.

- 20 Según otra variante, la etapa c1) de hidrólisis catalítica de los compuestos COS y HCN presentes en la segunda corriente de gas de síntesis resultante de la etapa a) se puede implementar ventajosamente en la etapa c2) de eliminación de los gases ácidos de dicha segunda corriente de gas de síntesis. Esta realización se describe en la patente FR 2950265.

- 25 Lavado con agua del efluente resultante de la etapa c1)

- 30 En una realización preferente, el efluente resultante de la etapa c1) se lava con agua. Esta etapa de lavado con agua presenta la ventaja de eliminar impurezas tales como NH₃ y HCl solubles en agua y particularmente perjudiciales para la operación de la etapa c2) de eliminación de los gases ácidos.

c2) Etapa c2) de eliminación de los gases ácidos de la corriente de gas de síntesis resultante de la etapa c1) de hidrólisis del COS y el HCN

- 35 De acuerdo con la invención, en paralelo a las etapas b1) y b2), la segunda corriente de gas de síntesis resultante de la etapa c1) y más rica en CO se somete a una etapa de eliminación de los gases ácidos poniendo en contacto dicha corriente con una solución acuosa de aminas que comprende al menos una amina terciaria.

- 40 Dicha etapa c2) permite producir un efluente gaseoso pobre en H₂S y CO₂. Preferentemente, dicho efluente gaseoso resultante de la etapa c2) comprende menos de un 10 % en volumen de CO₂, preferentemente menos de un 7 % en volumen de CO₂ y menos de 50 ppmv de H₂S, preferentemente menos de 10 ppmv de H₂S, preferentemente menos de 5 ppmv de H₂S, preferentemente menos de 1 ppmv de H₂S.

- 45 Dicho efluente gaseoso resultante de dicha etapa c2) también contiene ventajosamente menos de 20 ppmv de COS, preferentemente menos de 10 ppmv de COS, más preferentemente menos de 5 ppmv de COS, preferentemente, menos de 2 ppmv de COS, y menos de 10 ppmv de HCN, preferentemente menos de 5 ppmv de HCN, más preferentemente menos de 1 ppmv de HCN.

- 50 Los contenidos relativos de CO y H₂ en el efluente gaseoso son idénticos a los de la corriente de gas resultante de la etapa c1) que alimenta la etapa c2).

- La composición de la segunda corriente de gas de síntesis resultante de la etapa c1), rica en CO, requiere el uso en dicha etapa c2) de una solución acuosa de aminas adecuada. En particular, se debe utilizar una solución acuosa de aminas muy poco o nada sensibles a la presencia de CO. Por tanto, se preferirá una solución acuosa de aminas terciarias que no permita la reacción directa con el CO.

- 55 Preferentemente, la amina o aminas terciarias se seleccionan entre metildietanolamina (MDEA), trietanolamina, etildietanolamina, dietiletanolamina, dimetiletanolamina, 1-metil-4-(3-dimetilaminopropil)-piperazina, 1-etil-4-(dietilaminoetil)-piperazina, 1-metil-4-hidroxi-piperidina, 1-metil-2-hidroximetil-piperidina, terc-butildietanolamina, 1,2-bis(2-dimetilaminoetoxi)-etano, bis(dimetilamino-3-propil)-éter, bis(dietilamino-3-propil)-éter,

- 60 (dimetilamino-2-etil)-(dimetilamino-3-propil)-éter, (dietilamino-2-etil)-(dimetilamino-3-propil)-éter, (dimetilamino-2-etil)-(dietilamino-3-propil)-éter, (dietilamino-2-etil)-(dietilamino-3-propil)-éter, N-metil-N-(3-metoxipropil)-2-aminoetanol, N-metil-N-(3-metoxipropil)-1-amino-2-propanol, N-metil-N-(3-metoxipropil)-1-amino-2-butanol, N-etil-N-(3-metoxipropil)-2-aminoetanol, N-etil-N-(3-metoxipropil)-1-amino-2-propanol, N-etil-N-(3-metoxipropil)-1-amino-2-butanol, N-isopropil-N-(3-metoxipropil)-2-aminoetanol, N-isopropil-N-(3-metoxipropil)-1-amino-2-propanol, N-isopropil-N-(3-metoxipropil)-

1-amino-2-butanol, 1-(4-morfolino)-2-(metilisopropilamino)-etano, 1-(4-morfolino)-2-(metil-terc-butilamino)-etano, 1-(4-morfolino)-2-(diisopropilamino)-etano, 1-(4-morfolino)-2-(1-piperidinil)-etano, solos o como mezcla.

De acuerdo con una realización preferente, la solución acuosa de aminas comprende entre un 10 % y un 90 % en masa de una amina terciaria, preferentemente entre un 20 % y un 60 % en masa, más preferentemente entre un 25 % y un 50 % en masa; la solución comprende entre un 10 % y un 90 % en masa de agua, preferentemente entre un 40 % y un 80 % en masa de agua, más preferentemente entre un 50 % y un 75 % en masa de agua.

Puesto que la cinética de absorción del CO₂ en una solución acuosa de amina terciaria es bastante lenta, se obtiene una selectividad entre la absorción del H₂S y la absorción del CO₂, lo que permite eliminar sustancialmente el H₂S.

La etapa c2) de eliminación de los gases ácidos comprende una primera etapa de absorción de los compuestos ácidos del gas de síntesis que se va a tratar poniendo en contacto este gas con el disolvente en un absorbedor que opera a la presión del gas que se va a tratar, seguido de una etapa de regeneración del disolvente, que generalmente se lleva a cabo a una presión ligeramente superior a la presión atmosférica.

Dicha etapa de extracción de los gases ácidos se puede implementar ventajosamente en una columna de absorción de gases ácidos. La columna de absorción puede estar equipada ventajosamente con cualquier tipo de componente interno que favorezca el contacto gas/líquido conocido por el experto en la técnica, tales como bandejas, rellenos a granel, rellenos estructurados, estando distribuido el disolvente en la parte superior de dicha columna. y circulando el gas a contracorriente en su interior. Dicha etapa de regeneración del disolvente se puede implementar ventajosamente para reducir el consumo de disolvente en la unidad que puede ser regenerado de este modo, y generalmente se lleva a cabo en una columna equipada en la parte inferior con un evaporador y en la superior con un condensador que permite enfriar los compuestos ácidos liberados por la regeneración. Esta etapa de regeneración térmica se efectúa generalmente a una presión ligeramente superior a la presión atmosférica, generalmente de entre 0,1 y 0,5 MPa (1 y 5 bar), preferentemente entre 0,15 y 0,3 MPa (1,5 y 3 bar). La temperatura en la parte inferior de la columna generalmente está comprendida generalmente entre 100 y 160 °C, más preferentemente entre 100 y 140 °C. La columna de regeneración puede estar equipada ventajosamente con cualquier tipo de componente interno que favorezca el contacto gas/líquido conocido por el experto en la técnica, tales como platos, rellenos al azar, rellenos estructurados. Esta etapa de regeneración se puede llevar a cabo ventajosamente en dos etapas a fin de eliminar, por un lado, una corriente gaseosa rica en CO₂ y, por otro, una corriente gaseosa rica en H₂S.

De acuerdo con otra realización, esta etapa de regeneración puede comprender ventajosamente una etapa de regeneración parcial del disolvente mediante expansión a una presión absoluta ligeramente superior a la presión atmosférica, generalmente entre 0,1 y 1 MPa (1 y 10 bar), preferentemente entre 0,1 y 0,5 MPa (1 y 5 bar), pudiendo reintroducir el disolvente parcialmente regenerado en la columna de absorción en un nivel intermedio entre la parte superior y la parte inferior de la columna.

La etapa de absorción de los gases ácidos se lleva a cabo ventajosamente a una presión absoluta comprendida entre 2 y 12 MPa (20 y 120 bar), preferentemente entre 2,5 y 6 MPa (25 y 60 bar y, más preferentemente, entre 3 y 5 MPa (30 y 50 bar). La etapa de absorción de los gases ácidos se realiza ventajosamente a una temperatura comprendida entre 20 y 100 °C, preferentemente entre 30 y 80 °C.

De acuerdo con una realización preferente, la solución acuosa de aminas utilizada en la etapa de absorción puede estar ya parcialmente cargada con gases ácidos, si proviene en particular de la etapa de absorción de una unidad de enriquecimiento de gases ácidos o de una unidad de tratamiento de gas de cola de Claus.

De acuerdo con otra realización preferente, la etapa de regeneración se puede combinar ventajosamente con una etapa de regeneración de una unidad de enriquecimiento de gases ácidos o de una unidad de tratamiento de gas de cola de Claus.

d) Etapa d) de recombinación de los efluentes

De acuerdo con la invención, al menos una parte y, preferentemente, la totalidad de los efluentes gaseosos resultantes de las etapas b2) y c2) se recombinan para obtener un gas de síntesis purificado.

El gas de síntesis purificado resultante de la etapa d) de recombinación comprende menos de un 5 % en volumen de dióxido de carbono CO₂, preferentemente menos de un 2 % en volumen de CO₂.

Ventajosamente, el gas de síntesis purificado resultante de la etapa d) de recombinación contiene menos de 50 ppmv de H₂S, preferentemente menos de 10 ppmv de H₂S, preferentemente menos de 5 ppmv de H₂S, preferentemente menos de 1 ppmv de H₂S, y comprende también cantidades residuales de COS y HCN, es decir, menos de 20 ppmv de COS, preferentemente menos de 10 ppmv de COS, preferentemente menos de 5 ppmv de COS, preferentemente menos de 2 ppmv de COS, y menos de 10 ppmv de HCN, preferentemente menos de 5 ppmv de HCN, preferentemente menos de 1 ppmv de HCN.

Además, el gas de síntesis resultante de la etapa d) de recombinación contiene H₂ y CO, y presenta ventajosamente una relación molar H₂/CO comprendida preferentemente entre 0,5 y 4, preferentemente entre 1 y 3 y, más

preferentemente entre 1,5 y 2,5.

e) Etapa de purificación final

- 5 El gas de síntesis purificado resultante de la etapa d) de recombinación puede contener aún impurezas que puede ser conveniente eliminar en función de las especificaciones de los procedimientos situados aguas abajo. En particular, el gas de síntesis resultante de la etapa d) contiene menos de 50 ppmv de H_2S , preferentemente menos de 10 ppmv de H_2S , preferentemente menos 5 ppmv de H_2S , más preferentemente menos de 1 ppmv de H_2S y comprende también cantidades residuales de COS y HCN, preferentemente menos de 20 ppmv de COS, preferentemente menos de 10 ppmv de COS, más preferentemente menos de 5 ppmv de COS, más preferentemente menos de 2 ppmv de COS, y menos de 10 ppmv de HCN, preferentemente menos de 5 ppmv de HCN, preferentemente menos de 1 ppmv de HCN.

- 15 Asimismo, el gas de síntesis purificado puede contener igualmente menos de 20 ppmv de NH_3 , preferentemente menos de 10 ppmv de NH_3 , más preferentemente menos de 5 ppmv de NH_3 , más preferentemente menos de 2 ppmv de NH_3 , así como metales pesados tales como plomo, arsénico y mercurio.

- De acuerdo con una variante del procedimiento, dicho gas de síntesis purificado se puede someter opcionalmente a una etapa e) de purificación final haciéndolo pasar sobre al menos un lecho protector y/o en un reactor catalítico. Dicha etapa permite la eliminación completa de las últimas trazas de impurezas que quedan en el gas de síntesis purificado tales como compuestos halogenados, H_2S , COS, HCN y NH_3 , y metales pesados tales como plomo, arsénico, mercurio. La etapa de purificación final se lleva a cabo mediante cualquier medio conocido por el experto en la técnica, por ejemplo sobre al menos un lecho protector basado en óxidos y/o sulfuro de zinc, Cu/ZnO, carbón activado y/o un catalizador de hidrólisis del COS y el HCN tal como una alúmina, un óxido de titanio, una zirconia, un compuesto de cromo solo o en una mezcla.

- En una realización preferente, el efluente gaseoso resultante de la etapa e) se lava con agua. Esta etapa de lavado con agua presenta la ventaja de eliminar impurezas tales como NH_3 y HCl solubles en agua y particularmente perjudiciales para la etapa de síntesis de Fischer-Tropsch.

- 30 Ventajosamente, la etapa e) de purificación final se lleva a cabo a una presión absoluta comprendida entre 2 y 12 MPa (20 y 120 bar), preferentemente entre 2,5 y 6 MPa (25 y 60 bar) y, más preferentemente, entre 3 y 5 MPa (30 y 50 bar).

- 35 El gas de síntesis contiene a la salida de la etapa de purificación final, un contenido total de azufre inferior a 10 ppbv, preferentemente inferior a 5 ppbv, más preferentemente inferior a 2 ppbv, un contenido de HCN inferior a 10 ppbv, preferentemente inferior a 5 ppbv, más preferentemente inferior a 2 ppbv, y un contenido de NH_3 inferior a 1 ppmv, preferentemente inferior a 0,5 ppmv, más preferentemente inferior a 0,1 ppmv.

- 40 De acuerdo con una realización particular, el procedimiento de acuerdo con la invención se puede usar para el acondicionamiento y purificación de los gases usados en las unidades de síntesis química, tales como, por ejemplo, la síntesis de metanol. En las unidades de síntesis química, los gases de síntesis se usan generalmente a una presión comprendida entre 1 y 15 MPa (10 y 150 bar), preferentemente de 5 a 10 MPa (50 a 100 bar), y a una temperatura comprendida entre 150 y 300 °C, preferentemente entre 220 y 280 °C.

- 45 De acuerdo con otra realización, el procedimiento de acuerdo con la invención se puede usar para el acondicionamiento y purificación de los gases usados en las instalaciones de cogeneración. En las instalaciones de cogeneración, los gases de síntesis se usan generalmente a una presión comprendida entre 0,1 y 15 MPa (1 y 150 bar), preferentemente de 1,5 a 5 MPa (15 a 50 bar), y a una temperatura comprendida entre 100 y 450 °C, preferentemente entre 170 y 350 °C.

En una realización preferente de la invención, el gas de síntesis resultante del procedimiento de purificación de acuerdo con la invención se envía a una etapa f) de síntesis de Fischer-Tropsch.

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

- De acuerdo con el procedimiento de la invención, la etapa f) de síntesis de Fischer-Tropsch del procedimiento se lleva a cabo a partir de una alimentación que comprende el efluente resultante de la etapa e) 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 f) de síntesis de 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 f) de síntesis de 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 técnica. Se puede tratar, por ejemplo, de reactores de lecho fijo multitubular, o de reactores de tipo columna de burbujas, conocida en inglés con la

denominación de *slurry bubble column*, o reactores de microcanales.

De acuerdo con un modo preferido de la invención, la etapa f) 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 poca pérdida de carga.

El catalizador usado en esta etapa i) de síntesis de Fischer-Tropsch es generalmente cualquier sólido catalítico conocido por el experto en la técnica que permita llevar a cabo la síntesis de 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 f) 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 f). La presión absoluta generalmente está comprendida entre 1 y 6 MPa (10 y 60 bar), de forma preferente entre 1,5 y 3,5 MPa (15 y 35 bar), y preferentemente entre 2 y 3 MPa (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.

Descripción de las figuras

La figura 1 representa el esquema general del procedimiento de acuerdo con la invención según el cual un gas de síntesis (1) se separa (a) en dos efluentes (2) y (5), el efluente (2) que se somete a una etapa de conversión con vapor del monóxido de carbono en una unidad b1) y el efluente (5) que se somete a una etapa de hidrólisis catalítica del COS y el HCN en una unidad c1). Los efluentes (3) y (6) resultantes de las unidades b1) y c1), respectivamente, se someten a una etapa de eliminación de los gases ácidos b2) y c2), respectivamente, y los efluentes resultantes de las unidades b2) y c2) se recombinan en una unidad d) para producir un gas de síntesis purificado (8).

La figura 2 representa el esquema general del procedimiento de acuerdo con la invención, en otra realización de acuerdo con la cual el efluente resultante de la unidad b1) se envía a través de la línea (3) a la unidad b1') de hidrólisis del COS y el HCN, después el efluente resultante de la unidad b1') se envía a través del conducto (3') a la etapa b2) de eliminación de los gases ácidos.

La figura 3 representa el esquema general del procedimiento de acuerdo con la invención, en otra realización de acuerdo con la cual el efluente (8), resultante de la unidad d) de recombinación de las corrientes de gas de síntesis, se envía a una unidad e) de purificación final para producir un gas de síntesis en el conducto (9) y después hacia una unidad f) de síntesis de hidrocarburos mediante Fischer-Tropsch.

La figura 4 representa un esquema de secuencia de procedimientos de acuerdo con la técnica anterior, de acuerdo con el cual se realiza una etapa de eliminación de los gases ácidos en las corrientes de gas después de la etapa d) de recombinación. La Figura 4 se describe con detalle en el ejemplo 1.

Otras ventajas, detalles y características de la invención serán más evidentes a partir de la descripción de tres realizaciones ilustradas en las figuras 1, 2 y 3. 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 técnica de completar esta representación para poner en práctica la invención.

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Purificación de un gas de síntesis de acuerdo con la técnica anterior:

La figura 4 describe una secuencia de procedimiento de acuerdo con la técnica anterior. En la Figura 4, la etapa a) se corresponde con una etapa de fraccionamiento del gas de síntesis n.º 1, en dos corrientes de gas de composición idéntica, n.º 2 y n.º. 4, enviando la corriente de gas n.º 2 a un etapa b1) de conversión del monóxido CO con vapor para dar una corriente de gas n.º 3, siendo recombinadas las corrientes de gas n.º 3 y n.º 4 durante la etapa de recombinación d) para dar la corriente de gas n.º 5, sometiendo después la corriente de gas n.º 5 a un etapa b2) de eliminación de los gases ácidos para dar una corriente de gas n.º 6.

Caudal del gas tratado (corriente n.º 1): 453 000 Nm³/h

Caudal del gas hacia la etapa b1) (corriente n.º 2): 232 000 Nm³/h

Caudal del gas que no pasa por la etapa b1) (corriente n.º 4): 221 000 Nm³/h

Etapa b1) de conversión del CO con vapor

El catalizador Cat1 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 1 (corriente n.º 2) se inyecta en un reactor de lecho fijo cargado con catalizador Cat1. Las condiciones de operación seleccionadas son:

- velocidad espacial horaria VEH (volumen de carga / volumen de catalizador / hora) = 3000 h⁻¹
- presión de operación absoluta: 2,6 MPa (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 1 (composición de la corriente de salida n.º 3).

Etapa b2) de eliminación de los gases ácidos

De acuerdo con la técnica anterior, el gas de síntesis se purifica mediante un lavado con una solución acuosa de amina para eliminar el CO₂ y el H₂S. Usando una solución acuosa de metildietanolamina (MDEA) activada que comprende un 38 % en masa de metildietanolamina (MDEA), un 8 % en masa de dietileanolamina (DEA) y un 54 % en masa de agua, el caudal de disolvente necesario para purificar 270 000 Nm³/h es de 1640 Sm³/h en las condiciones de operación siguientes en el absorbedor:

- Temperatura: 45 °C
- Presión: 2,6 MPa (26 bar)

Los contenidos residuales de compuestos ácidos en el gas a la salida de la etapa de eliminación b2) de los gases ácidos de acuerdo con la técnica anterior son: para el H₂S de 1 ppmv, para el CO₂ de 10 ppmv y para el COS de 50 ppmv.

La evolución de la composición del gas se especifica en la tabla 1 siguiente:

Los números de las corrientes hacen referencia a la figura 4.

Tabla 1: composición del gas de síntesis que se va a purificar.

	Corriente n.º 1, n.º 2, n.º 4	Corriente n.º 3	Corriente n.º 5	Corriente n.º 6
H ₂ (% en volumen)	14,6	39,6	27,4	63,4
CO (% en volumen)	25,7	2,0	13,6	31,5
CO ₂ (% en volumen)	6,6	31,5	19,4	0,001
H ₂ O (% en volumen)	50,8	24,6	37,4	0,25
H ₂ S (ppmv)	4300	4750	4530	1
COS (ppmv)	480	30	250	145
HCN (ppmv)	200	1	100	15
NH ₃ (ppmv)	650	850	750	10
H ₂ /CO	0,6	19,8	2,0	2,0

Ejemplo 2: Purificación de un gas de síntesis de acuerdo con la invención:

La figura 1 describe una secuencia de procedimientos de acuerdo con la invención.

Caudal del gas tratado (corriente n.º 1): 453 000 Nm³/h
 Caudal de gas hacia la etapa b1) (corriente n.º 2): 232 000 Nm³/h
 Caudal de gas hacia la etapa c1) (corriente n.º 5): 221 000 Nm³/h

Etapa b1) de conversión del CO con vapor

El catalizador Cat1 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 2 (corriente n.º 2) se inyecta en un reactor de lecho fijo cargado con catalizador Cat1. Las condiciones de operación seleccionadas son:

- velocidad espacial horaria VEH (volumen de carga / volumen de catalizador / hora) = 3000 h⁻¹
- presión de operación absoluta: 2,6 MPa (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 2 (composición de la corriente de salida n.º 3).

Etapa b2) de eliminación de los gases ácidos

De acuerdo con la invención, el gas de síntesis resultante de la etapa b1) se purifica mediante un lavado con una solución acuosa de metildietanolamina (MDEA) activada que comprende un 38 % en masa de metildietanolamina (MDEA), un 8 % en masa de dietiletanolamina (DEA) y un 54 % en masa de agua, el caudal de disolvente necesario para purificar 168 000 Nm³/h es de 1340 Sm³/h en las condiciones de operación siguientes en el absorbedor:

- Temperatura: 45 °C
- Presión: 2,6 MPa (26 bar)

10 Etapa c1) de hidrólisis del COS y del HCN

El catalizador Cat2 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 2 (corriente n.º 5) se inyecta en un reactor de lecho fijo cargado con catalizador Cat2. Las condiciones de operación seleccionadas son:

- velocidad espacial horaria VEH (volumen de carga / volumen de catalizador / hora) = 1500 h⁻¹
- presión de operación absoluta: 2,6 MPa (26 bar)
- temperatura del lecho catalítico: 250 °C

20 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 2 (composición de la corriente de salida n.º 6).

Etapa c2) de eliminación de los gases ácidos

25 De acuerdo con la invención, el gas de síntesis resultante de la etapa c1) se purifica mediante un lavado con una solución acuosa de metildietanolamina (MDEA) que comprende un 45 % en masa de metildietanolamina (MDEA) y un 55 % en masa de agua, el caudal de disolvente necesario para purificar 102 000 Nm³/h es de 200 Sm³/h en las condiciones de operación siguientes en el absorbedor:

- Temperatura: 50 °C
- Presión: 2,6 MPa (26 bar)

En la tabla 2, los números de las corrientes hacen referencia a la figura 1.

35 Tabla 2: composición del gas de síntesis que se va a purificar.

	Corriente n.º 1, n.º 2, n.º 5	Corriente n.º 3	Corriente n.º 4	Corriente n.º 6	Corriente n.º 7	Corriente n.º 8
H ₂ (% en volumen)	14,6	39,6	90,2	14,6	30,7	60,0
CO (% en volumen)	25,7	2,0	4,6	25,7	54,0	29,7
CO ₂ (% en volumen)	6,6	31,5	0,001	6,6	5,0	2,5
H ₂ O (% en volumen)	50,8	24,6	0,25	50,8	0,25	0,25
H ₂ S (ppmv)	4300	4750	1	4775	1	1
COS (ppmv)	480	30	17	3	3	10
HCN (ppmv)	200	1	1	1	1	1
NH ₃ (ppmv)	650	850	10	850	10	10
H ₂ /CO	0,6	19,8	19,8	0,6	0,6	2,0

Tabla 3: Caudales de los disolventes usados para el ejemplo 1 de acuerdo con la técnica anterior y para el ejemplo 2 de acuerdo con la invención.

	Ejemplo 1 (de acuerdo con la técnica anterior)	Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)
Caudal de disolvente en etapa b2) en condiciones convencionales	1640 m ³ /h	1340 m ³ /h
Caudal de disolvente en etapa c2) en condiciones convencionales	--	200 m ³ /h

40 Para un mismo caudal de gas de síntesis total de 270 000 Nm³/h, el esquema de purificación de acuerdo con la invención requiere un caudal de 200 m³/h de MDEA en la etapa c2) y un caudal de 1340 m³/h de MDEA activada en la etapa b2). El procedimiento de acuerdo con la invención permite, por tanto, reducir el caudal global de disolvente usado en un 6 %. Los consumos energéticos necesarios para la regeneración de las soluciones acuosas de aminas también disminuyen en las mismas proporciones.

45 Los contenidos residuales de compuestos ácidos en el gas a la salida de la etapa de lavado son: para el H₂S de 1 ppmv, para el COS de 10 ppmv, y para el HCN de 1 ppmv, es decir, contenidos de impurezas mucho más bajos que los obtenidos en el ejemplo 1 de acuerdo con la técnica anterior.

El gas de síntesis obtenido presenta una relación H₂/CO igual a 2.

Ejemplo 3: Purificación de un gas de síntesis de acuerdo con la invención:

La figura 2 describe una secuencia de procedimientos de acuerdo con la invención.

- 5 Caudal del gas tratado (corriente n.º 1): 453 000 Nm³/h
Caudal de gas hacia la etapa b1) (corriente n.º 2): 232 000 Nm³/h
Caudal de gas hacia la etapa c1) (corriente n.º 5): 221 000 Nm³/h
 - Etapa b1) de conversión del CO con vapor
 - 10 El catalizador Cat1 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 4 (corriente n.º 2) se inyecta en un reactor de lecho fijo cargado con catalizador Cat1. Las condiciones de operación seleccionadas son: - 15
 - velocidad espacial horaria VEH (volumen de carga / volumen de catalizador / hora) = 3000 h⁻¹
 - presión de operación absoluta: 2,6 MPa (26 bar)
 - temperatura de entrada del lecho catalítico: 250 °C
 - 20
 - 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 4 (composición de la corriente de salida n.º 3).
- 25 Etapa b1') de hidrólisis del COS y del HCN
El catalizador Cat2 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 4 (corriente n.º 3) resultante de la etapa b1) de conversión del CO con vapor se inyecta en un reactor de lecho fijo cargado con catalizador Cat2. Las condiciones de operación seleccionadas son: - 30
 - velocidad espacial horaria VEH (volumen de carga / volumen de catalizador / hora) = 1500 h⁻¹
 - presión de operación absoluta: 2,6 MPa (26 bar)
 - 35
 - 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 4 (composición de la corriente de salida n.º 3').
- 40 Etapa b2) de eliminación de los gases ácidos
De acuerdo con la invención, el gas de síntesis resultante de la etapa b1) se purifica mediante un lavado con una solución acuosa de metildietanolamina (MDEA) activada que comprende un 38 % en masa de metildietanolamina (MDEA), un 8 % en masa de dietiletanolamina (DEA) y un 54 % en masa de agua, el caudal de disolvente necesario para purificar 168 000 Nm³/h es de 1340 Sm³/h en las condiciones de operación siguientes en el absorbedor: - 45
 - Temperatura: 45 °C
 - Presión: 2,6 MPa (26 bar)
- Etapa c1) de hidrólisis del COS y del HCN
- 50 El catalizador Cat2 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 4 (corriente n.º 5) se inyecta en un reactor de lecho fijo cargado con catalizador Cat2. Las condiciones de operación seleccionadas son: - 55
 - velocidad espacial horaria VEH (volumen de carga / volumen de catalizador / hora) = 1500 h⁻¹
 - presión de operación absoluta: 2,6 MPa (26 bar)
 - temperatura del lecho catalítico: 250 °C
- 60 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 4 (composición de la corriente de salida n.º 6).
- Etapa c2) de eliminación de los gases ácidos
De acuerdo con la invención, el gas de síntesis resultante de la etapa c1) se purifica mediante un lavado con una solución acuosa de MDEA que comprende un 45 % en masa de MDEA y un 55 % en masa de agua, el caudal de disolvente necesario para purificar 102 000 Nm³/h es de 200 Sm³/h en las condiciones de operación siguientes en el
- 65

absorbedor:

- Temperatura: 50 °C
- Presión: 2,6 MPa (26 bar)

5

La tabla 4 hace referencia a la figura 2.

Tabla 4: composición del gas de síntesis que se va a purificar.

	Corriente n.º 1, n.º 2, n.º 5	Corriente n.º 3	Corriente n.º 3'	Corriente n.º 4	Corriente n.º 6	Corriente n.º 7	Corriente n.º 8
H ₂ (% en volumen)	14,6	39,6	39,6	90,2	14,6	30,7	60,0
CO (% en volumen)	25,7	2,0	2,0	4,6	25,7	54,0	29,7
CO ₂ (% en volumen)	6,6	31,5	31,5	0,001	6,6	5,0	2,5
H ₂ O (% en volumen)	50,8	24,6	24,6	0,25	50,8	0,25	0,25
H ₂ S (ppmv)	4300	4750	4770	1	4775	1	1
COS (ppmv)	480	30	8	5	3	3	4
HCN (ppmv)	200	1	1	1	1	1	1
NH ₃ (ppmv)	650	850	850	10	850	10	10
H ₂ /CO	0,6	19,8	19,8	19,8	0,6	0,6	2,0

10 Tabla 5: Caudales de los disolventes usados para el ejemplo 1 de acuerdo con la técnica anterior y para el ejemplo 3 de acuerdo con la invención.

	Ejemplo 1 de acuerdo con la técnica anterior	Ejemplo 3 de acuerdo con la invención
Caudal de disolvente en etapa b2) en condiciones convencionales	1640 m ³ /h	1340 m ³ /h
Caudal de disolvente en etapa c2) en condiciones convencionales	--	200 m ³ /h

15 Para un mismo caudal de gas de síntesis total de 270 000 Nm³/h, el esquema de purificación de acuerdo con la invención requiere un caudal de 200 m³/h de MDEA en la etapa c2) y un caudal de 1340 m³/h de MDEA activada en la etapa b2). El procedimiento de acuerdo con la invención permite, por tanto, reducir el caudal global de disolvente usado en un 6 %. Los consumos energéticos necesarios para la regeneración de las soluciones acuosas de aminas también disminuyen en las mismas proporciones.

20 En la variante del procedimiento de acuerdo con la invención descrito en el ejemplo 3, los contenidos residuales de compuestos ácidos en el gas a la salida de la etapa de lavado son: para el H₂S de 1 ppmv, para el COS de 4 ppmv, y para el HCN de 1 ppmv, es decir, contenidos de impurezas mucho más bajos que los obtenidos en el ejemplo 1 de acuerdo con la técnica anterior.

25 El gas de síntesis obtenido presenta una relación H₂/CO igual a 2.

Ejemplo 4: degradación de aminas secundarias por el CO y el CO₂

30 Se han realizado ensayos experimentales para comparar las cinéticas de degradación por el CO y el CO₂ de aminas secundarias. El equipo experimental utilizado para este fin está constituido por cuatro autoclaves que permiten realizar simultáneamente cuatro ensayos de degradación a la misma temperatura.

35 Se introduce en el autoclave una cantidad m_{inicial} de solución acuosa de amina con una concentración C_{amina inicial}. En este estudio, la concentración de MDEA (metildietanolamina) es del 38 % en masa, y la concentración de piperazina es del 7,7 % en masa.

Al final del ensayo, la solución de masa m_{final} se recupera y se analiza mediante cromatografía en fase gaseosa a fin de determinar la concentración C_{amina final} de la amina y deducir a partir de la misma una tasa de degradación τ expresada como:

$$\tau = (m_{\text{inicial}} \times C_{\text{inicial}} - m_{\text{final}} \times C_{\text{final}}) / (m_{\text{inicial}} \times C_{\text{inicial}})$$

40 La prueba consiste en comparar la estabilidad de la amina en una mezcla con 0,5 MPa (5 bar) de CO o CO₂ a 140 °C durante 14 días. La temperatura se fija en 140 °C, correspondiente a la temperatura del fondo de la columna de regeneración. Los resultados de la degradación en presencia de CO₂ se toman como referencia. Cada ensayo se reproduce una vez ("ensayo 1", "ensayo 2").

La tabla siguiente presenta los resultados de los ensayos realizados:

45

	C % masa	Degradación 0,5 MPa (5 bar) de CO ₂	
		Ensayo 1	Ensayo 2
Piperazina	7,7	26 %	28 %
		Degradación 0,5 MPa (5 bar) de CO	
Piperazina	7,7	51 %	53 %

En las condiciones de estos ensayos experimentales, la piperazina (amina secundaria) se degrada aproximadamente dos veces más en presencia de CO que con CO₂.

- 5 Esto confirma que el uso de piperazina como activador, y más ampliamente el uso de aminas secundarias, está justificado para el tratamiento de un gas pobre en CO durante la etapa de lavado b2) situada aguas abajo de la etapa de conversión de CO con vapor b1).

Ejemplo 5: degradación comparada de aminas secundarias y terciarias por el CO

- 10 Se han realizado ensayos experimentales para comparar las cinéticas de degradación por el CO de aminas secundarias y terciarias. El equipo experimental utilizado para este fin está constituido por cuatro autoclaves que permiten realizar simultáneamente cuatro ensayos de degradación a la misma temperatura.

- 15 Se introduce en el autoclave una cantidad m_{inicial} de solución acuosa de amina con una concentración $C_{\text{amina inicial}}$. En este estudio, la concentración de MDEA (metildietanolamina) es del 38 % en masa, y la concentración de piperazina es del 7,7 % en masa.

- 20 La prueba consiste en comparar la estabilidad de cada amina en una mezcla con 0,5 MPa (5 bar) de CO a 140 °C durante 14 días. La temperatura se fija en 140 °C, correspondiente a la temperatura del fondo de la columna de regeneración.

La toma de muestras a lo largo del tiempo y los ensayos cuantitativos de las mismas mediante cromatografía en fase gaseosa permiten seguir la evolución de las concentraciones a lo largo del ensayo.

- 25 Se realiza un estudio de la cinética basándose en la hipótesis de una cinética de orden 1 con respecto a la amina:

$$-d[\text{amina}]/dt = k [\text{amina}]$$

:

en la que k es la constante cinética aparente expresada en h⁻¹.

- 30 La tabla siguiente da las constantes cinéticas aparentes de degradación de la MDEA (k MDEA) y de la piperazina (k piperazina) por el CO:

	k MDEA	k piperazina
Degradación con CO	0,0077 h ⁻¹	0,0819 h ⁻¹

- 35 La degradación de la MDEA en presencia de CO es 10 veces más lenta que la degradación de la piperazina en las mismas condiciones.

El uso de MDEA sola, y más ampliamente de aminas terciarias, está justificado para el tratamiento de un gas rico en CO durante la etapa de lavado c2).

- 40 La implementación de las etapas de eliminación de los gases ácidos b2) y c2) de acuerdo con la invención permite reducir así de manera significativa la degradación de las soluciones acuosas de aminas usadas en cada etapa. En efecto, por un lado, durante la etapa b2) el contacto entre el CO y las aminas primarias y/o secundarias se minimiza debido a que la composición del gas que se va a tratar tiene un contenido de CO reducido en comparación con el gas de síntesis crudo. Por otro lado, durante la etapa c2) la amina o aminas terciarias usadas son menos sensibles a la degradación por el CO.
- 45

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de purificación del gas de síntesis que comprende al menos las etapas siguientes:

- 5 a) una etapa de división del gas de síntesis en al menos una primera y una segunda corriente de gas de síntesis de la misma composición,
- b1) una etapa de conversión del monóxido de carbono con vapor de la primera corriente de gas de síntesis resultante de la etapa a), para producir un efluente gaseoso que comprende al menos hidrógeno H_2 y dióxido de carbono CO_2 ,
- 10 b2) una etapa de eliminación de los gases ácidos del efluente gaseoso resultante de la etapa b1) poniendo en contacto dicho efluente con una solución acuosa de aminas que comprende al menos una amina primaria y/o secundaria, mezclada o no con al menos una amina terciaria o una amina secundaria denominada de impedimento estérico que contiene al menos un carbono cuaternario en α (alfa) respecto al nitrógeno o dos carbonos terciarios en posición α y α' ,
- 15 c1) una etapa de hidrólisis catalítica del CO y del HCN presentes en la segunda corriente de gas de síntesis que no ha sido sometida a la reacción de conversión del monóxido de carbono con vapor,
- c2) una etapa de eliminación de los gases ácidos de la corriente de gas de síntesis resultante de la etapa de hidrólisis catalítica de COS y HCN c1), poniendo en contacto dicha corriente con una solución acuosa de aminas que comprende al menos una amina terciaria,
- 20 d) la recombinación de al menos una parte de los efluentes gaseosos resultantes de las etapas b2) y c2) para obtener un gas de síntesis purificado.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que dicha etapa b1) se lleva a cabo a una presión absoluta comprendida entre 2 y 12 MPa (20 y 120 bar), a una velocidad espacial horaria VEH comprendida entre 1000 y 10000 h^{-1} , y a una temperatura comprendida entre 150 y 550 $^{\circ}C$.

3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2 en el que el catalizador usado en dicha etapa b1) comprende al menos un elemento del grupo VIII y/o al menos un elemento del grupo VIB de la tabla periódica y un soporte seleccionado entre el grupo constituido por alúminas, sílice y sílices-alúminas.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 en el que el efluente gaseoso resultante de la etapa b1) se envía a una etapa b1') de hidrólisis catalítica del COS y el HCN a H_2S y NH_3 .

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 en el que la amina o aminas primarias usadas en la etapa b2) se seleccionan entre monoetanolamina, aminoetiletanolamina, diglicolamina, 2-amino-2-metil-1-propanol y sus derivados no sustituidos en N, solas o como mezcla.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 en el que la amina o aminas secundarias usadas en la etapa b2) se seleccionan entre dietanolamina (DEA), diisopropanolamina, piperazina y sus derivados en los que al menos un átomo de nitrógeno no está sustituido, morfina y sus derivados no sustituidos en N, piperidina y sus derivados no sustituidos en N, N-(2'-hidroxietil)-2-amino-2-metil-1-propanol, N-(2'-hidroxipropil)-2-amino-2-metil-1-propanol, N-(2'-hidroxibutil)-2-amino-2-metil-1-propanol, solas o como mezcla.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 en el que, en el caso en el que dicha etapa b2) opera en presencia de una solución acuosa de aminas que comprende al menos una amina primaria y/o secundaria, mezclada con al menos una amina terciaria o una amina secundaria que contiene al menos un carbono cuaternario en α o alfa respecto al nitrógeno o dos carbonos terciarios en posición α y α' , la amina o aminas primarias y/o secundarias denominadas "activadores" se seleccionan entre las moléculas monoetanolamina, dietanolamina, N-butiletanolamina, aminoetiletanolamina, diglicolamina, piperazina, 1-metilpiperazina, 2-metilpiperazina, N-(2-(hidroxietil)piperazina, N-(2-(aminoetil)piperazina, morfina, 3-(metilamino)propilamina y 1,6-hexanodiamina y todos

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 en el que, en el caso en el que dicha etapa b2) opera en presencia de una solución acuosa de aminas que comprende al menos una amina primaria y/o secundaria, mezclada con al menos una amina secundaria denominada de impedimento estérico que contiene al menos un carbono cuaternario en α o alfa respecto al nitrógeno o dos carbonos terciarios en posición α y α' , la amina o aminas secundarias denominadas de impedimento estérico se seleccionan entre N-(2'-hidroxietil)-2-amino-2-metil-1-propanol, N-(2'-hidroxipropil)-2-amino-2-metil-1-propanol, N-(2'-hidroxibutil)-2-amino-2-metil-1-propanol.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 en el que, en el caso en el que dicha etapa b2) opera en presencia de una solución acuosa de aminas que comprende al menos una amina primaria y/o secundaria, mezclada con al menos una amina terciaria, la amina o aminas terciarias se seleccionan entre metildietanolamina (MDEA), trietanolamina, etildietanolamina, dietiletanolamina, dimetiletanolamina, 1-metil-4-(3-dimetilaminopropil)-piperazina, 1-etil-4-(dietilaminoetil)-piperazina, 1-metil-4-hidroxi-piperidina, 1-metil-2-hidroximetil-piperidina, terc-butildietanolamina, 1,2-bis(2-dimetilaminoetoxi)-etano, bis(dimetilamino-3-propil)-éter, bis(dietilamino-3-propil)-éter, (dimetilamino-2-etil)-(dimetilamino-3-propil)-éter, (dietilamino-2-etil)-(dietilamino-3-propil)-éter, N-metil-N-(3-metoxipropil)-2-aminoetanol, N-metil-N-(3-metoxipropil)-1-amino-2-propanol, N-metil-N-(3-metoxipropil)-1-amino-2-butanol, N-etil-N-(3-metoxipropil)-

2-aminoetanol, N-etil-N-(3-metoxipropil)-1-amino-2-propanol, N-etil-N-(3-metoxipropil)-1-amino-2-butanol, N-isopropil-N-(3-metoxipropil)-2-aminoetanol, N-isopropil-N-(3-metoxipropil)-1-amino-2-propanol, N-isopropil-N-(3-metoxipropil)-1-amino-2-butanol, 1-(4-morfolino)-2-(metilisopropilamino)-etano, 1-(4-morfolino)-2-(metil-terc-butilamino)-etano, 1-(4-morfolino)-2-(diisopropilamino)-etano, 1-(4-morfolino)-2-(1-piperidinil)-etano, solos o como mezcla.

5 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 en el que la etapa c1) se lleva a cabo en presencia de un catalizador que contiene un compuesto a base de platino, o un óxido de un elemento seleccionado entre titanio, zirconio, aluminio, cromo y zinc, solos o como mezcla, operando dicha etapa c1) a una temperatura comprendida entre 100 y 400 °C y a una presión absoluta comprendida entre 2 y 12 MPa (20 y 120 bar).

10 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 en el que la amina o aminas terciarias usadas en la etapa c2) se seleccionan entre metildietanolamina (MDEA), trietanolamina, etildietanolamina, dietileanolamina, dimetileanolamina, 1-metil-4-(3-dimetilaminopropil)-piperazina, 1-etil-4-(dietilaminoetil)-piperazina, 1-metil-4-hidroxipiperidina, 1-metil-2-hidroximetil-piperidina, terc-butildietanolamina, 1,2-bis(2-dimetilaminoetoxi)-etano, bis(dimetilamino-3-propil)-éter, bis(dietilamino-3-propil)-éter, (dimetilamino-2-etil)-(dimetilamino-3-propil)-éter, (dietilamino-2-etil)-(dimetilamino)-3-propil)-éter, (dimetilamino-2-etil)-(dietilamino-3-propil)-éter, (dietilamino-2-etil)-(dietilamino-3-propil)-éter, N-metil-N-(3-metoxipropil)-2-aminoetanol, N-metil-N-(3-metoxipropil)-1-amino-2-propanol, N-metil-N-(3-metoxipropil)-1-amino-2-butanol, N-etil-N-(3-metoxipropil)-2-aminoetanol, N-etil-N-(3-metoxipropil)-1-amino-2-propanol, N-etil-N-(3-metoxipropil)-1-amino-2-butanol, N-isopropil-N-(3-metoxipropil)-2-aminoetanol, N-isopropil-N-(3-metoxipropil)-1-amino-2-propanol, N-isopropil-N-(3-metoxipropil)-1-amino-2-butanol, 1-(4-morfolino)-2-(metilisopropilamino)-etano, 1-(4-morfolino)-2-(metil-terc-butilamino)-etano, 1-(4-morfolino)-2-(diisopropilamino)-etano, 1-(4-morfolino)-2-(1-piperidinil)-etano, solos o como mezcla.

25 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 en el que las etapas b2) y c2) de eliminación de los gases ácidos comprenden una primera etapa de absorción de los compuestos ácidos del gas de síntesis, seguida de una etapa de regeneración del disolvente.

30 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la solución acuosa de aminas usada en la etapa c2) de eliminación de los gases ácidos está ya parcialmente cargada con gases ácidos y proviene de la etapa de absorción de una unidad de enriquecimiento de gases ácidos o de una unidad de tratamiento de gas de cola de Claus.

35 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la etapa de regeneración se combina con una etapa de regeneración de una unidad de enriquecimiento de gases ácidos o de una unidad de tratamiento de gas de cola de Claus.

15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14 en el que dicho gas de síntesis purificado resultante de la etapa d) se somete a una etapa e) de purificación final.

40 16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, en el que dicho gas de síntesis purificado resultante de la etapa e) se envía a una etapa f) de síntesis de Fischer-Tropsch.

Figura 1

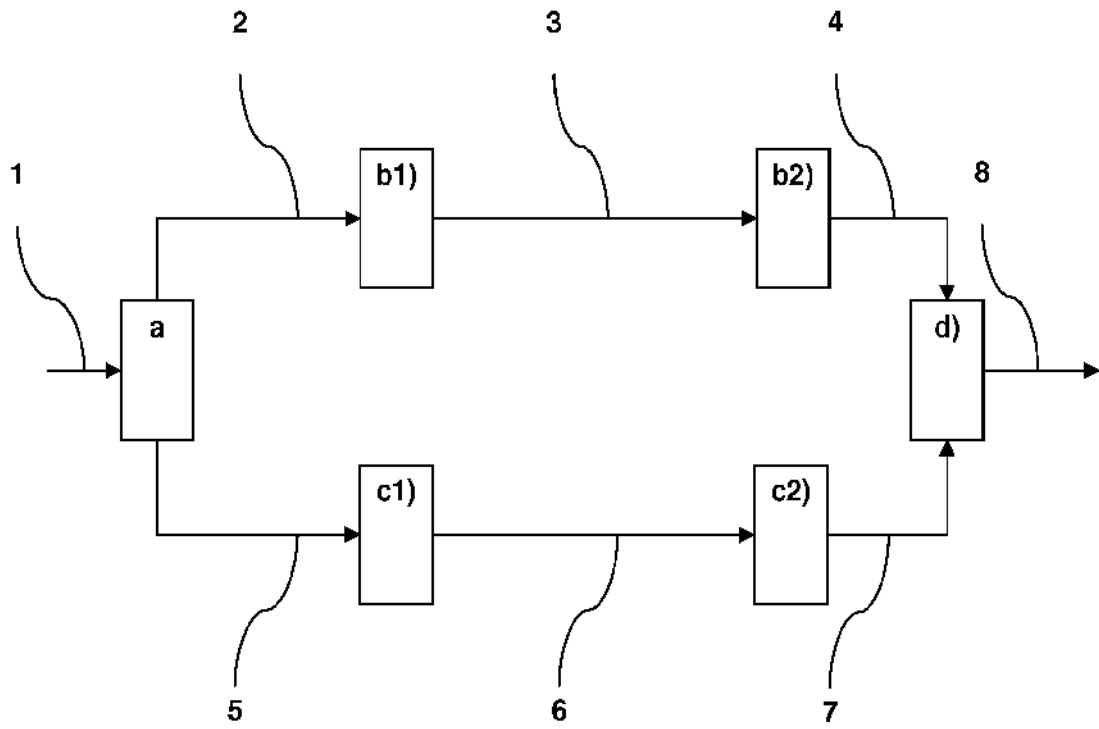


Figura 2

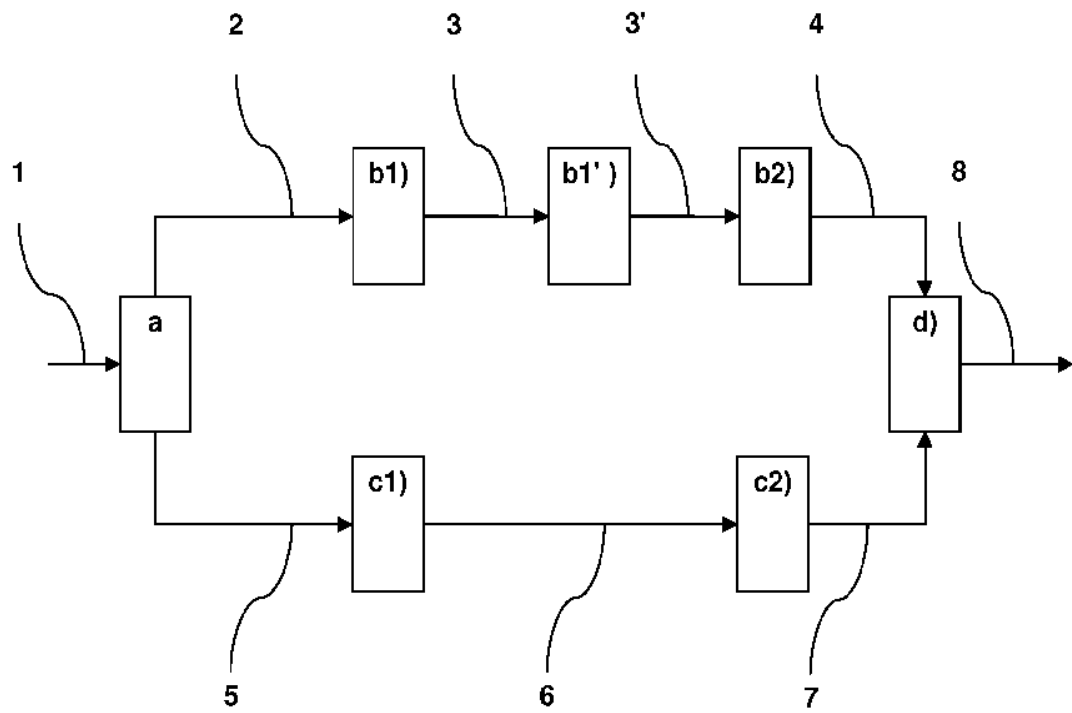


Figura 3

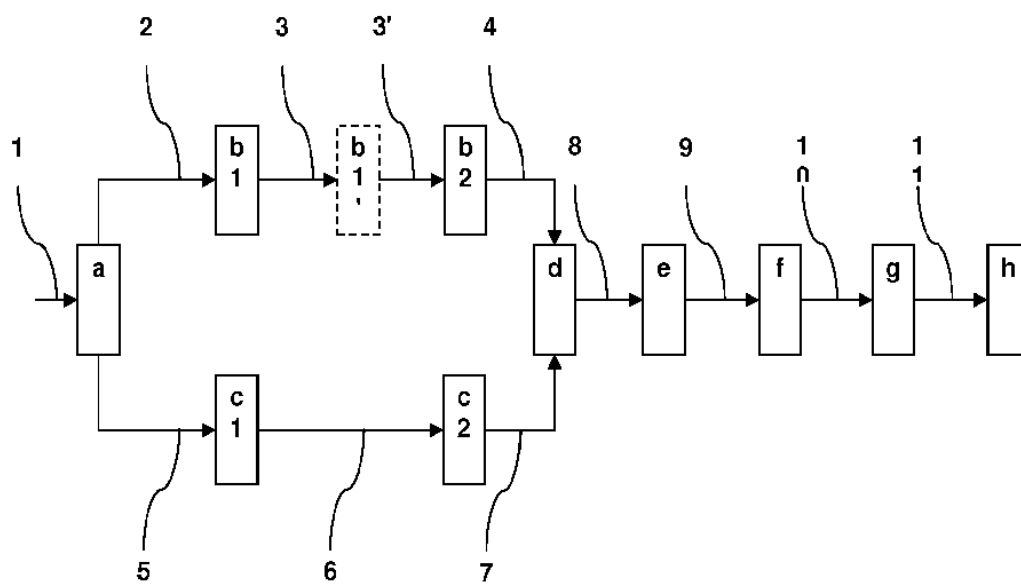


Figura 4

