

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 754 263**

51 Int. Cl.:

C01B 3/06 (2006.01)

C01B 17/04 (2006.01)

C01B 17/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.07.2014 PCT/IB2014/063593**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.02.2015 WO15015457**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.07.2014 E 14777817 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019 EP 3027552**

54 Título: **Producción de sintegas mediante un proceso de reducción de CO₂**

30 Prioridad:

02.08.2013 IT MI20131322

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

16.04.2020

73 Titular/es:

**POLITECNICO DI MILANO (100.0%)
Piazza Leonardo da Vinci 32
20133 Milano , IT**

72 Inventor/es:

**MANENTI, FLAVIO;
PIERUCCI, SAURO y
MOLINARI, LUCIO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 754 263 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

Producción de sintegas mediante un proceso de reducción de CO₂

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso de producción de gas de síntesis a partir de CO₂ y H₂S, siendo dichos reactantes generados por procesos industriales convencionales o separados por procesos de purificación industrial convencionales.

10

Antecedentes de la invención

El gas de síntesis (sintegas) se obtiene principalmente por oxidación parcial de hidrocarburos, generalmente metano. Este proceso está representado por un horno de tipo catedral provisto de tubos que contienen un catalizador a través del cual fluyen metano y vapor para convertir estos reactantes en CO y H₂, es decir, sintegas. El propósito del horno es calentar los tubos mediante radiación de calor para alcanzar temperaturas de reacción de hasta 800 °C. El sintegas se enfría a continuación y se separa corriente abajo del horno. En otra alternativa, el sintegas se produce a partir de la gasificación del carbón. El reactor de gasificación se alimenta con carbón, oxígeno y vapor para lograr una corriente de sintegas por reacción de oxidación parcial del propio carbón. Hoy en día, la gasificación es tecnológicamente factible también para biomasas y residuos agrícolas/industriales o residuos urbanos sólidos, pero sustancialmente con la misma finalidad de oxidar parcialmente los reactantes para obtener sintegas.

Peter D. Clark et al en "Comments on the role of H₂S in the Chemistry of Earth 's early atmosphere and in prebiotic Synthesis" Journal of Molecular Evolution vol. 47, N.º 2, 1 de agosto de 1998, páginas 127-132 divulga un proceso de laboratorio a pequeña escala para producir sintegas a partir de H₂S y CO₂ en el que el suministro energético para llevar a cabo esta reacción es suministrado por una superficie calentada eléctricamente.

El documento US 4171347 describe la oxidación catalítica de H₂S a SO₂ en presencia de un catalizador de oxidación como V₂O₅ o V₂S₅ a temperaturas de 150 a 482 °C.

El documento GB2143225 divulga solo un proceso de Claus mejorado llevado a cabo con catalizadores específicos que comprenden al menos un metal seleccionado del grupo 3b y/o 4b de la tabla periódica de los elementos en un vehículo que contiene sílice.

35

Sumario de la invención

El solicitante ha encontrado un proceso según la reivindicación 1 para producir gas de síntesis.

40 Breve descripción de las figuras

La Figura 1 representa un diagrama de bloques de un reactor térmico utilizado en el proceso de la invención.

La Figura 2 representa un esquema de un reactor térmico regenerativo utilizado en el proceso de la invención en presencia de oxígeno o aire.

45 La Figura 3 representa un diagrama de bloques de una unidad productiva independiente para llevar a cabo el proceso de la invención.

La Figura 4 representa un diagrama de bloques de una unidad productiva de tipo Claus convencional para la recuperación de azufre.

50 La Figura 5 representa un diagrama de bloques de una unidad productiva para llevar a cabo el proceso de la invención integrado con un tren catalítico de tipo Claus.

La Figura 6 representa un diagrama de bloques de una unidad productiva de tipo convencional para producir ácido sulfúrico.

La Figura 7 representa un diagrama de bloques de una unidad productiva para llevar a cabo el proceso de la invención integrado con la unidad productiva para producir ácido sulfúrico.

55 La Figura 8 representa un diagrama de bloques de una unidad de producción para llevar a cabo el proceso de la invención acoplado a una unidad de producción destinada a la producción de metanol.

La Figura 9 representa un diagrama de bloques de una unidad de producción para llevar a cabo el proceso de la invención asociado con una unidad de producción para producir gasolina/gasóleo según los procesos de gas a líquidos de Fischer Tropsch.

60 La Figura 10 representa un diagrama de bloques de una unidad de producción para llevar a cabo el proceso de la invención acoplado a una unidad de producción para producir sintegas a partir de la gasificación de carbón.

Descripción detallada de la invención

65 Para los fines de la invención, la expresión "esquema de reacción teórica general" significa el esquema general y estequiométrico de conversión de reactantes. Este esquema y toda la estequiometría asociada pueden variar según

las metodologías del reactor, así como las condiciones de funcionamiento del mismo.

5 Para los fines de la presente invención, la definición de “tren catalítico de la unidad de Claus” significa la serie de convertidores catalíticos y condensadores para la recuperación de azufre que en la unidad de Claus se colocan aguas abajo de la sección térmica.

Para los fines de la presente invención, el término “oxígeno” significa oxígeno puro, aire, aire enriquecido con oxígeno, aire de combustión, etc. Preferiblemente, el oxígeno es oxígeno puro o aire.

10 Para los fines de la presente invención, la expresión “unidad operativa” significa una planta para llevar a cabo el proceso de la invención que comprende un reactor de al menos una sección de separación, que separa el sintegas de los otros componentes de los gases de combustión que salen de dicho reactor térmico o regenerativo, y al menos una sección de reciclaje de los reactantes no convertidos.

15 Para los fines de la presente invención, la expresión “unidad operativa independiente” significa una unidad operativa para llevar a cabo el proceso de acuerdo con la presente invención, en el que la al menos una sección de separación y/o al menos una sección de reciclaje está separada de las de otras unidades operativas destinadas a diferentes procesos industriales.

20 Para los propósitos de la presente invención por “pequeña porción de H₂S” se entiende el % en volumen de H₂S que reacciona directamente con O₂ de acuerdo con la reacción R2 antes mencionada, por lo tanto (dependiendo del volumen de O₂ que entra en el reactor) calculado sobre el volumen total de H₂S introducido.

25 Para los fines de la presente invención, la expresión “regeneración eficiente” significa que la sección regenerativa del reactor puede precalentar significativamente la alimentación hasta una temperatura cercana a las condiciones de la sección térmica del reactor (es decir, por encima de 1000 °C).

I) PRODUCCIÓN DE SINTEGAS EN PRESENCIA DE OXÍGENO/AIRE

30 El proceso de la invención se lleva a cabo generalmente alimentando oxígeno/aire en un reactor en cantidades de 5 a 25 % en volumen de mezcla basada en la mezcla gaseosa total enviada al reactor, para sostener enérgicamente la producción endotérmica de sintegas a través de la reducción de CO₂, preferiblemente en el intervalo de 5 % a 15 % cuando la regeneración es muy eficiente.

35 El proceso de la invención se lleva a cabo en un reactor de flujo regenerativo o un reactor térmico, aunque el primero es más preferido.

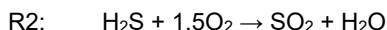
40 El reactor térmico regenerativo (figura 2), en el que se produce sintegas, es preferiblemente un reactor de flujo de tapón tubular (PFR) para la sección regenerativa y PFR para la sección térmica cubierta internamente con material refractario y preferiblemente provisto aguas abajo con una caldera de calor residual. De acuerdo con una realización particularmente preferida, esta sección del reactor es un horno térmico cubierto con material refractario y provisto aguas abajo de una caldera de calor residual, en la que los gases de combustión del reactor que se enfrían al entrar en la caldera de vapor residual generan vapores de presión media/alta en el lado de la carcasa al lado de los tubos.

45 El reactor térmico regenerativo usado preferiblemente en el proceso de la invención puede tener diferentes configuraciones, donde los reactantes añadidos se sitúan en una o diferentes áreas del reactor. El proceso de acuerdo con la presente invención también puede llevarse a cabo en un reactor térmico, que es un PFR, a través del cual los gases pasan con un flujo turbulento y donde aguas abajo está provista una caldera de calor residual, como la descrita anteriormente.

50 Las temperaturas de reacción del proceso de acuerdo con la presente invención están comprendidas entre 800 y 1550 °C.

55 Preferiblemente, las temperaturas de reacción están comprendidas entre 1300 y 1550 °C cuando se requiere un alto secuestro, por lo tanto, una alta conversión de CO₂ y H₂S, mientras que el proceso se lleva a cabo a temperaturas más bajas (900-1100 °C) cuando el objetivo es obtener una proporción H₂/S relativamente alta.

60 El oxígeno añadido mantiene térmicamente la reacción R1 a través de la combustión de una pequeña parte de H₂S según el siguiente esquema de reacción:



65 La presión de ejercicio está comprendida preferiblemente entre 1 y 2 atm absolutas, más preferiblemente entre 1,5 y 2 atm.

Los tiempos de contacto son preferiblemente entre 0,1 y 3 seg más preferiblemente entre 0,5 y 1,5 seg.

Estos parámetros se obtuvieron llevando a cabo una simulación que describimos a continuación solo con fines ilustrativos pero no limitativos.

5 El reactor térmico regenerativo, o como alternativa el reactor térmico utilizado en el proceso de acuerdo con la presente invención, se simula utilizando esquemas cinéticos complejos (Manenti et al., Multiscale modelling of Claus thermal furnace and waste heat boiler using detailed kinetics, Computers and Chemical Engineering, 59, 219-225, 2013), que comprende 2426 reacciones químicas y 142 especies químicas. La simulación no puede realizarse
10 utilizando software comercial, ya que los simuladores de procesos principales no cuentan con esquemas cinéticos complejos. Por lo tanto, la presente simulación se lleva a cabo con las herramientas antes mencionadas previamente validadas in situ.

El reactor térmico se representa esquemáticamente en la Figura 1. Los datos de simulación se presentan en la
15 siguiente tabla 1.

Tabla 1 Reactor térmico

DATOS			
Temp en ¹	°C	250	250
Presión	bar	1,5	1,5
CO ₂	kmol	10	10
H ₂ S	kmol	30	30
O ₂	kmol	11,81	5,79
RESULTADOS			
Temp. reac ²	°C	1500	1000
CO ₂	kmol	5,09	7,81
H ₂ S	kmol	3,58	18,29
S ₂	kmol	10,90	4,14
H ₂	kmol	5,37	3,67
CO	kmol	4,80	1,90
SO ₂	kmol	3,68	2,89
H ₂ O	kmol	20,86	7,97
COS	kmol	0,11	0,29
¹ Temperatura de entrada			
² Temperatura del reactor			

Una configuración alternativa del reactor es el reactor térmico regenerativo propuesto (integrado energéticamente) y se representa esquemáticamente en la Figura 2. El reactor recibe las corrientes de reactante CO₂ y H₂S a una
20 temperatura relativamente baja (por ejemplo, 250 °C). Esta materia prima se precalienta (por ejemplo, hasta 700 °C) con gases de combustión que salen del horno. Una vez que se alcanza la temperatura anterior, se añade oxígeno para aumentar aún más la temperatura hasta el valor deseado (1300-1550 °C). Los gases de combustión se enfrían a continuación intercambiando calor con los gases de entrada. De esta forma se logra una recuperación de calor
25 significativa, y la cantidad de oxígeno requerida para mantener la producción de sintegas es decididamente menor que la requerida en el reactor térmico.

Los datos de simulación para el reactor regenerativo se presentan en la siguiente tabla 2.

Tabla 2. Reactor regenerativo

DATOS			
Temp en ¹	°C	700	700
Presión	bar	1,5	1,5
CO ₂	kmol	10	10
H ₂ S	kmol	30	30
O ₂	kmol	9,19	3,47
RESULTADOS			

30

(continuación)

DATOS			
Temp. reac. ²	°C	1500	1000
CO ₂	kmol	4,47	7,44
H ₂ S	kmol	4,32	19,79
S ₂	kmol	11,25	3,98
H ₂	kmol	6,32	3,99
CO	kmol	5,40	2,23
SO ₂	kmol	2,25	1,67
H ₂ O	kmol	19,16	6,16
COS	kmol	0,13	0,33
¹ Temperatura de entrada			
² Temperatura del reactor			

Las condiciones óptimas cambian con las diferentes condiciones de funcionamiento como se informa a continuación para fines ilustrativos pero no limitativos.

5 Los siguientes datos están relacionados con la reacción propuesta realizada a 1300 °C, 1,8 bar y 1 s de tiempo de residencia. Siempre que la temperatura de la materia prima sea inferior a la temperatura de reacción, es necesario O₂ adicional para aumentar la temperatura en sí.

10 CONDICIÓN 1 – CONTENIDO ALTO DE H₂S

T = 1300 °C P = 1,8 bar Tiempo de residencia = 1 seg

Fracción molar de entrada: H₂S 82 %, CO₂ 10 %, O₂ 8 %

15 Producción: sintegas 24,4 % v, Relación H₂/CO = 3, sin producción de SO₂, conversión de H₂S = 60 % v y CO₂ = 70 % v

20 Como no se genera SO₂, hay una alta selectividad hacia el H₂ y no es necesario asociar el proceso con plantas dirigidas a agotar el SO₂ como, por ejemplo, lo que ocurre en el tren catalítico de Claus o en la producción de ácido sulfúrico como se describe más adelante.

CONDICIÓN 2 – CONTENIDO ALTO DE CO₂

25 T = 1300 °C P = 1,8 bar Tiempo de residencia = 1 seg

Fracción molar de entrada: H₂S 31 %, CO₂ 62 %, O₂ 7 %

30 Producción: Relación H₂/CO = 0,2, Relación H₂S/SO₂ = 1, Conversión de H₂S = 87 % v y CO₂ = 35,5 % v

Producción de SO₂: posibilidad de acoplarla, por ejemplo, con convertidores catalíticos de Claus y/o plantas de ácido sulfúrico como se describe más adelante.

35 La cantidad de oxígeno es menor debido a la cantidad de CO₂ que funciona como depósito de oxígeno para la oxidación de H₂S.

CONDICIÓN 3 – ACOPLAMIENTO ÓPTIMO A UN CONVERTIDOR CATALÍTICO DE CLAUUS

40 T = 1300 °C P = 1,8 bar Tiempo de residencia = 1 seg

Fracción molar de entrada: H₂S 40 %, CO₂ 52 %, O₂ 8 %

45 Producción: Relación H₂S/CO₂ = 2 (condición óptima de Claus), conversión de H₂S = 85 % v y CO₂ = 40 % v, sintegas 21,5 %, relación H₂/CO = 0,35

2. SEPARACIÓN DE SINTEGAS DE OTROS GASES DE COMBUSTIÓN DEL REACTOR

Los gases de combustión procedentes del reactor se enfrían y el sintegas se separa de los otros compuestos, concretamente, H₂S, CO₂, SO₂, H₂O y S₂. Para este propósito, el proceso de la invención se lleva a cabo

preferiblemente en una unidad productiva que, además del reactor térmico regenerativo, comprende al menos una de las secciones de conversión/condensación/compresión que permiten la separación de gases de combustión de dichos reactores. Esta separación puede realizarse de diferentes maneras, dependiendo del uso de las diferentes corrientes que, además del sintegas, pueden utilizarse industrialmente, y el sitio de producción, en el que está integrada la unidad de producción para llevar a cabo el proceso de acuerdo con la invención.

A continuación, para fines ilustrativos pero no limitativos, se describen algunas realizaciones preferidas de unidades productivas para llevar a cabo el proceso de acuerdo con la presente invención, estando dichas unidades operativas independientes o integradas con unidades operativas destinadas a otros procesos industriales.

En la Figura 3, se representa una realización preferida de una unidad productiva independiente utilizada para llevar a cabo el proceso de acuerdo con la presente invención.

A través de la entrada del reactor, indicado con "NUEVO" en la figura, preferiblemente un reactor térmico regenerativo, se añade el gas ácido (principalmente H₂S), CO₂ y oxígeno (O₂) o el aire de combustión u otra mezcla de combustible. En el reactor térmico regenerativo se produce la reducción de CO₂ a CO, con formación de H₂ a través de la pirolisis del H₂S, produciendo así sintegas. Se forman S₂, SO₂ y H₂O como subproductos. Los gases de combustión se enfrían en una caldera de calor residual no representada en la figura. El enfriamiento debe ser lo suficientemente rápido para evitar reacciones de recombinación entre los gases de combustión (Manenti et al., Design of SRU thermal reactor and waste heat boiler considering recombination reactions, Procedia Engineering, 42, 414-421, 2012). Después de enfriar, la separación del azufre elemental se realiza en la Sep. 1 mediante condensación. El azufre se envía a continuación al pozo de azufre y luego se vende o se usa para otros procesos (por ejemplo, para la preparación de ácido sulfúrico). La corriente residual contiene H₂S y CO₂ sin reaccionar, SO₂, H₂O y sintegas. Mediante tratamientos posteriores que ocurren por separado en la Sep.2, Sep.3 y Sep. 4 o que ocurren en los mismos separadores combinados entre sí, es posible purificar el sintegas. Antes de condensar el agua, los vapores de azufre deben ser hidrogenados, para evitar que el azufre se solidifique, obstruyendo así las tuberías.

El SO₂ se puede utilizar en procesos de producción de ácido sulfúrico. Como la producción de sintegas siempre se asocia con una compresión del mismo a diferentes decenas de atmósferas, no se requieren costos operativos adicionales si la condensación del SO₂ ocurre por aumento de presión. Por ejemplo, el sintegas se comprime hasta 80 bar o más para la síntesis de metanol (Manenti et al., Considerations on the Steady-state Modeling of Methanol Synthesis Fixed-Bed Reactor, Chemical Engineering Science, 66(2), 152-162, 2011).

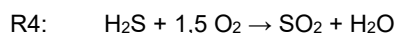
La compresión favorece también la última fase de separación del sintegas del H₂S y CO₂ no convertido y otros subproductos ácidos opcionales mediante lavado convencional con disolvente (aminas), capaz de secuestrar H₂S y CO₂ y liberar sintegas. El H₂S y el CO₂ secuestrados, una vez recuperados del disolvente, se reciclan en el reactor.

El proceso de la invención es capaz de agotar y aumentar los valores de dos subproductos como H₂S y CO₂ que tienen un fuerte impacto ambiental, produciendo sintegas con diferentes relaciones CO/H₂; además, el proceso de la invención, además de ser energéticamente sostenible, muestra altos rendimientos de conversión.

Como se vio anteriormente, las separaciones para la purificación de sintegas ocurren sin costos de compresión adicionales si se comparan con las tecnologías convencionales de procesos de separación (lavado con aminas), favoreciendo por lo tanto la inserción/integración del proceso de la invención en procesos convencionales, como se describe a continuación en el presente documento.

1. Unidad de recuperación de azufre con coproducción de sintegas

El proceso de la invención es particularmente útil para aumentar el rendimiento y las ganancias de las unidades de recuperación de azufre. El esquema típico de una unidad de recuperación de azufre se representa en la Figura 4. Al gas ácido a tratar se añade aire de combustión no estequiométrico en un horno de Claus en el que parte de H₂S se convierte en SO₂ de acuerdo con la siguiente reacción.



La reacción se lleva a cabo generalmente a temperaturas superiores a 1000 °C, con temperaturas que pueden ser superiores a 1500 °C en presencia de fracciones de amoníaco en la corriente de gas ácido. Al salir del horno de Claus, el gas de combustión se enfría a 300 °C en una caldera de calor residual con producción de vapor a presión media. Un condensador aguas abajo de la caldera de calor residual completa el enfriamiento separando el azufre por condensación. El azufre condensado se envía al pozo de azufre líquido. La corriente, libre de azufre, que consiste principalmente en H₂S, SO₂ y H₂O entra en el primer convertidor catalítico de Claus CC1 en donde ocurre la siguiente reacción:



Esta es una reacción de equilibrio, que requiere que se realice un proceso de múltiples etapas, con tratamiento térmico intermedio y posterior eliminación intermedia del producto (S₂). Con 2-3 etapas catalíticas se pueden alcanzar rendimientos superiores al 90 %. El residuo de la cola, generalmente contiene un pequeño porcentaje de H₂S no convertido (por ejemplo, cuando en los gases de combustión que salen del horno Claus existen relaciones molares H₂S/SO₂ superiores a 2). Este residuo se lava con disolvente para la reducción del H₂S residual. A continuación, se libera el H₂S del cabezal separador y se recicla aguas arriba en la alimentación del horno de Claus, además del gas ácido recién añadido.

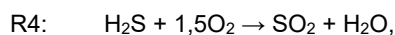
El proceso de la invención permite aprovechar de la mejor manera posible la tecnología del proceso convencional de Claus y la producción de sintegas con costos decididamente bajos. Una posible aplicación se representa en la Figura 5. Los gases de combustión procedentes del reactor de sintegas NUEVO se envían al convertidor de tren catalítico clásico del proceso de Claus (recuperación en la unidad de azufre) aguas arriba o aguas abajo del primer condensador Cond.

Después de la primera eliminación de azufre, la mezcla que contiene CO₂, H₂S, SO₂, H₂O y sintegas se introduce en el tren catalítico CC1-CC2, en donde ocurre la reacción de Claus R5. El sintegas es inerte tanto en el lecho catalítico (no en el catalizador a base de titanio) como en condiciones de operación de condensación y eliminación del azufre intermedio. Por lo tanto, los gases de combustión procedentes del tercer condensador Cond son CO₂ H₂S no convertidos y sintegas. El sintegas se recupera en la parte superior de la columna de lavado con aminas (ABSORBEDOR en la Fig. 5), mientras que el H₂S y el CO₂ se recuperan en la parte superior del separador (SEPARADOR en la misma figura) y se reciclan aguas arriba del reactor. La unidad operativa para llevar a cabo el proceso de la invención integrada con la unidad de recuperación de azufre de Claus (en este ejemplo específico solo con el tren catalítico de Claus) permite expulsar CO₂ por reducción de H₂S, coproduciendo así sintegas y azufre elemental.

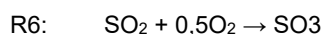
En las Figuras 4 y 5, no se representa el reactor de hidrogenación que procesa los vapores de azufre y la reducción de los subproductos sulfurados, ni la torre de neutralización que realiza el enfriamiento de los gases de combustión y la condensación del agua de proceso aguas arriba del absorbedor.

2. Unidad de producción de ácido sulfúrico

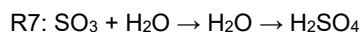
Una unidad de producción de ácido sulfúrico se representa esquemáticamente en la Figura 6. En particular, el proceso de producción abarca la oxidación primaria de compuestos sulfurados, por ejemplo, gas ácido (H₂S) de acuerdo con la reacción global mencionada anteriormente



La sucesiva oxidación secundaria de SO₂:



y finalmente la absorción de SO₃ en agua:



El proceso de acuerdo con la presente invención puede integrarse con el proceso mencionado anteriormente. La inserción de una unidad operativa independiente para llevar a cabo el proceso de la invención en una posible renovación se muestra en la Figura 7. En este caso, el horno térmico de oxidación directa de H₂S a SO₂ de acuerdo con la reacción mencionada anteriormente R4 se reemplaza por el reactor indicado con NUEVO en la Figura 7, preferiblemente un reactor térmico regenerativo, en el que se lleva a cabo el proceso de acuerdo con la presente invención y del cual en ningún caso se obtiene SO₂.

Se obtienen las siguientes ventajas de esta renovación: además de la producción de ácido sulfúrico, la renovación permite obtener sintegas asociado con reducción de CO₂, que tienen un valor económico considerable.

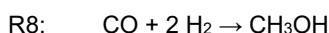
Purificación de gas natural

El gas natural es extraído por los pozos de gases en forma de un gas o un producto volátil liberado por masas líquidas o sólidos porosos. En cualquier caso, es una mezcla de los llamados compuestos de hidrocarburos ligeros y volátiles, en parte definidos como incondensables (es decir, metano) debido a su muy baja temperatura de condensación. Muy a menudo el gas natural contiene una presencia más o menos marcada de H₂S y CO₂ según la ubicación del depósito específico. Por ejemplo, en Kashgan en Kazajstán, uno de los depósitos de gas natural más grandes del mundo, tiene una cantidad elevada de H₂S (aproximadamente el 20 % del contenido total de gas natural). Por lo tanto, existe la necesidad de purificar los gases naturales del CO₂ y H₂S y la tecnología más conocida para eliminar estos contaminantes es el endulzante (lavado) con aminas mencionado anteriormente.

Una vez separados del gas natural, estos compuestos a menudo se reinyectan en los depósitos debido a la imposibilidad de eliminarlos. El proceso de la invención es particularmente atractivo para secuestrar y convertir también el CO₂ y el H₂S que provienen de diferentes corrientes y procesos, produciendo sintegas así como azufre elemental en caso de que la invención se integre con unidades de recuperación de azufre. El proceso de la invención es aún más atractivo en el caso de que los depósitos ya estén provistos de columnas de lavado con aminas, a las cuales se puede conectar el reactor, preferiblemente un reactor térmico regenerativo, para llevar a cabo el proceso según la presente invención.

4. Unidad de producción integrada en una unidad de producción para la producción de metanol

La invención permite producir sintegas para la síntesis de metanol de acuerdo con la reacción global (Manenti et al., Considerations on the Steady-state Modeling of Methanol Synthesis Fixed-Bed Reactor, Chemical Engineering Science, 66(2), 152-162, 2011):



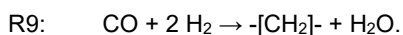
Esta síntesis requiere presiones elevadas (desde 80 bar en adelante) y relaciones H₂/CO superiores a 2 (preferiblemente superiores a 3-4) para obtener rendimientos de 6-7 % (rendimientos de los procesos industriales). Una unidad operativa independiente que comprende un reactor, preferiblemente un reactor térmico regenerativo, para llevar a cabo el proceso de acuerdo con la presente invención permite obtener sintegas para ser utilizado en la producción de metanol.

La Figura 8 muestra un esquema de una unidad operativa, por ejemplo, para producir metanol de acuerdo con Lurgi, Casale y Davy Process Technology (Manenti et al., Considerations on the Steady-state Modeling of Methanol Synthesis Fixed-Bed Reactor, Chemical Engineering Science, 66(2), 152-162, 2011). En la reacción de síntesis de metanol también interviene el CO₂ (reacción inversa de desplazamiento de gas a agua), que, junto con el sintegas no convertido, puede reciclarse aguas arriba del reactor de metanol y/o el reactor, indicado con "NUEVO" en la figura, para llevar a cabo el proceso de la invención, preferiblemente un reactor térmico regenerativo.

Una unidad operativa alternativa para llevar a cabo el proceso de la invención, integrada con la unidad operativa de Claus, también puede estar asociada a la producción de una planta de metanol.

5. Producción de gas a líquido de gasolinas y gasóleos

El sintegas es el reactante de partida de los procesos de gas a líquido de Fischer Tropsch. En estos procesos, el sintegas se transforma en compuestos de hidrocarburos con cadenas progresivamente más largas (indicado con la unidad individual -[CH₂]- según la reacción general:



Por lo tanto, el sintegas preparado con el proceso de acuerdo con la presente invención en el reactor NUEVO y purificado pasándolo a través de las 4 secciones de separación Sep1-Sep4 puede usarse como reactante de partida en el proceso de gas a líquido de Fischer Tropsch como se muestra en la Figura 9.

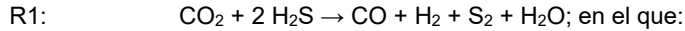
Gasificación de carbón

El proceso de la invención permite obtener sintegas como soporte para la gasificación de carbón de acuerdo con lo mostrado en la Figura 10. El reactor de gasificación de carbón recibe carbón, vapor y oxígeno como reactantes para producir sintegas. Los subproductos de la gasificación son CO₂ y H₂S (debido a la presencia de azufre en el carbón cargado) y pueden ser añadidos al reactor NUEVO, preferiblemente un reactor térmico regenerativo, en donde el proceso de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo, aumentando así la producción de sintegas de carbón.

REIVINDICACIONES

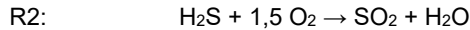
1. Un proceso para producir gas de síntesis que comprende la reacción endotérmica entre CO₂ y H₂S, de acuerdo con el siguiente esquema de reacción teórica general

5



i) el suministro energético es proporcionado por la oxidación exotérmica de una porción de H₂S a SO₂ de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:

10



ii) la cantidad de oxígeno añadido para llevar a cabo R2 está comprendida entre 5 % y 25 % en volumen respecto al volumen total de la mezcla gaseosa de los reactantes añadida;

15

iii) dicho proceso se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 800 y 1550 °C

en una unidad de producción que comprende:

- un reactor de flujo térmico regenerativo o un reactor térmico (NUEVO),
- al menos una sección de separación (Sep.1-Sep4, CC1-CC2, COND, ABSORBER, SEPARADOR) de los diversos componentes de la mezcla gaseosa que salen de dicho reactor térmico o reactor de flujo térmico regenerativo, y
- al menos una sección para reciclar el H₂S y el CO₂ no convertidos.

20

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la cantidad de oxígeno añadido está comprendida entre 5 % y 15 %, cuando la regeneración es muy efectiva.

25

3. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que la temperatura de reacción está comprendida entre 850 y 1550 °C para tiempos de residencia comprendidos entre 0,1 seg y 3 seg.

30

4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicha temperatura de reacción está comprendida entre 1300 y 1550 °C para obtener la conversión máxima de CO₂ y H₂S.

5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la temperatura de reacción está comprendida entre 850 °C y 1100 °C para obtener un gas de síntesis con mayores relaciones H₂/CO.

35

6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que dicho reactor de flujo térmico regenerativo comprende:

- a) una sección regenerativa que es un PFR tubular, en la que los gases añadidos son precalentados y a través de la cual los gases pasan con un flujo turbulento
- b) una sección térmica, que es un PFR, en la que tienen lugar las reacciones R1 y R2 y a través de la cual pasan los gases con un flujo turbulento,

40

estando dicho reactor térmico regenerativo opcionalmente provisto aguas abajo de una caldera de calor residual.

45

7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que dicho reactor térmico es un PFR, a través del cual los gases pasan en un flujo turbulento.

8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dicha caldera de calor residual recibe los gases que salen del reactor y dichos gases se enfrían en el lado del tubo mientras generan vapores de presión media-alta en el lado de la carcasa.

50

9. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que el efluente del reactor se purifica en una sección de separación que comprende:

55

- una primera sección de separación (Sep. 1) en la que el azufre se separa por enfriamiento de la mezcla gaseosa y se recoge en un tanque adecuado;
- una segunda sección de separación (Sep. 2) en la que la mezcla gaseosa que sale de dicha primera sección de separación (Sep. 1) y que comprende CO, H₂, H₂O, SO₂ y CO₂ y H₂S no convertidos y posiblemente nitrógeno, en caso de que el proceso se lleve a cabo en presencia de aire, se enfría para permitir la separación del agua por condensación,
- una posible tercera sección de separación (Sep. 3), en la que el SO₂ se separa de la mezcla gaseosa mediante lavado o conversión química,
- una cuarta sección de separación (Sep. 4) en la que la mezcla que sale de dicha tercera sección de separación (Sep. 3) y que comprende H₂S, CO₂, CO y H₂ se lava para separar el gas de síntesis de los reactantes aún no

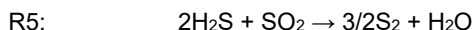
60

65

convertidos, que se recuperan y luego se reciclan en el reactor,

pudiendo combinarse o integrarse entre sí dichas secciones de separación.

- 5 10. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que los gases que entran al reactor (NUEVO) son H₂S, O₂ o aire y CO₂ y en el que los gases que salen de dicho reactor se enfrían en una caldera para recuperación de vapor (CALDERA DE CALOR RESIDUAL) y a continuación se envían a un primer condensador (Cond) de una unidad de Claus para la recuperación de azufre, en un pozo de azufre (POZO DE AZUFRE), mientras que los gases que salen de dicho condensador se envían a una sección de conversión catalítica, donde tiene lugar
10 la siguiente reacción:



- 15 comprendiendo dicha sección de conversión catalítica al menos 1 convertidor catalítico (CC1) y (CC2) dispuestos en sucesión y separados por al menos 1 condensador (Cond) para permitir la recuperación parcial de azufre, formado en cada convertidor, transportándose dicho azufre al pozo de azufre mencionado anteriormente y la mezcla gaseosa que sale del último condensador (Cond) de dicha sección de conversión catalítica y que comprende CO, H₂, CO₂, H₂S, y posiblemente nitrógeno, pasa a través de un reactor de hidrogenación y una torre de enfriamiento, y luego a una columna de lavado con disolvente (ABSORBEDOR), en el que dicha mezcla gaseosa se lava con aminas para
20 recuperar el CO₂ y el H₂S no convertidos en la parte superior de un separador (SEPARADOR) y es reciclado en el reactor térmico/regenerativo (NUEVO), mientras que el gas de síntesis se recupera en la parte superior de dicha columna de lavado con disolvente.

- 25 11. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que el SO₂ procedente de la tercera sección de separación (Sep. 3) se envía a un reactor R7 donde se lleva a cabo la siguiente reacción



- 30 y el SO₃ así formado y que sale del reactor R7 se hace reaccionar en presencia de agua en el reactor R8 para dar ácido sulfúrico de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:



- 35 12. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que el sintegas que sale de la cuarta sección de separación (Sep. 4) se transporta a una unidad de producción para producir metanol.

13. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que los reactantes CO₂ y H₂S provienen de depósitos de gas natural.

- 40 14. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que el sintegas que sale de la cuarta sección de separación (Sep. 4) se envía a una unidad de producción para producir gasolina y gasóleo a través del proceso Fischer Tropsch de gas a líquido.

- 45 15. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que los reactantes CO₂ y H₂S provienen total o parcialmente de una unidad de gasificación de carbón.

Figura 1

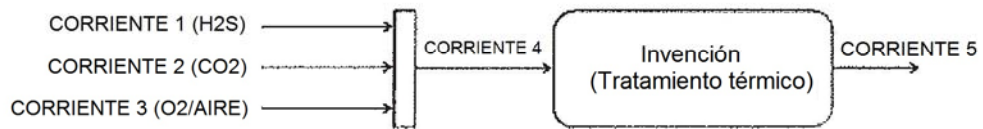


Figura 2

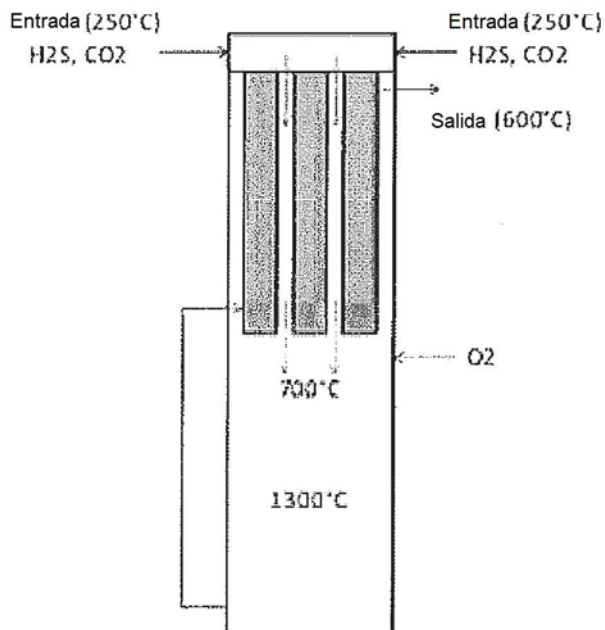


Figura 3

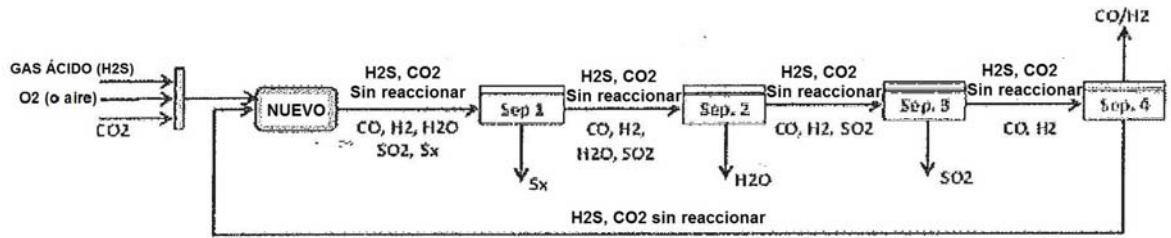


Figura 4

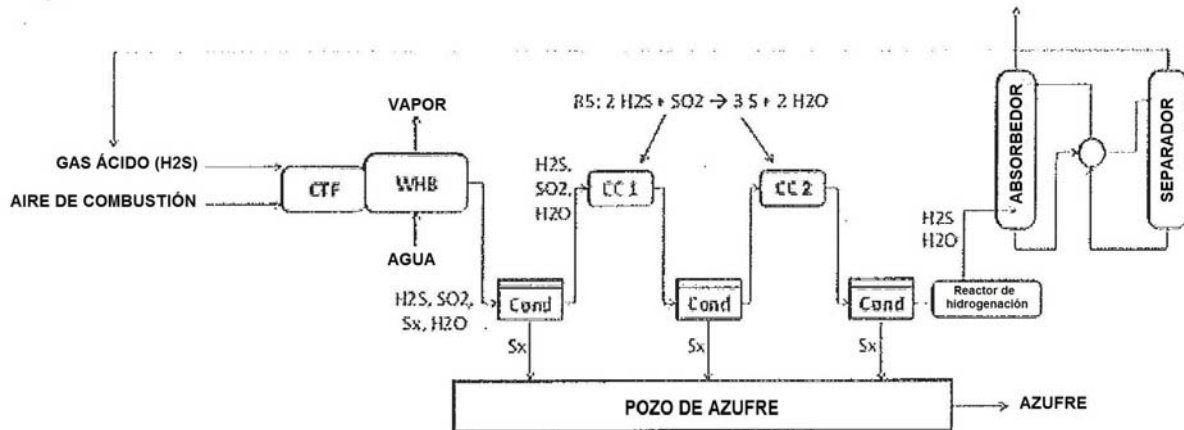


Figura 5

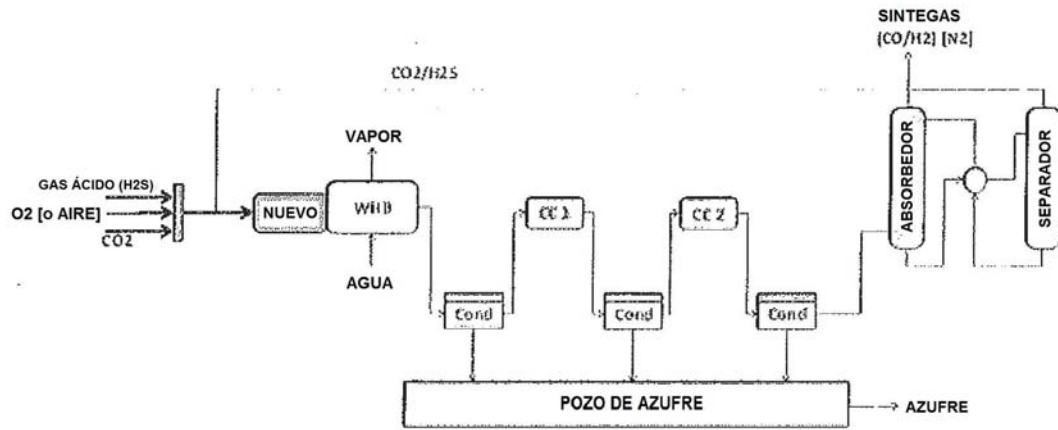


Figura 6

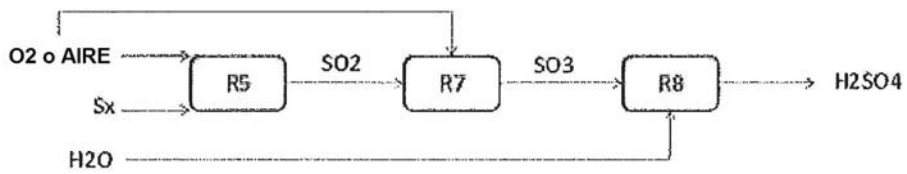


Figura 7

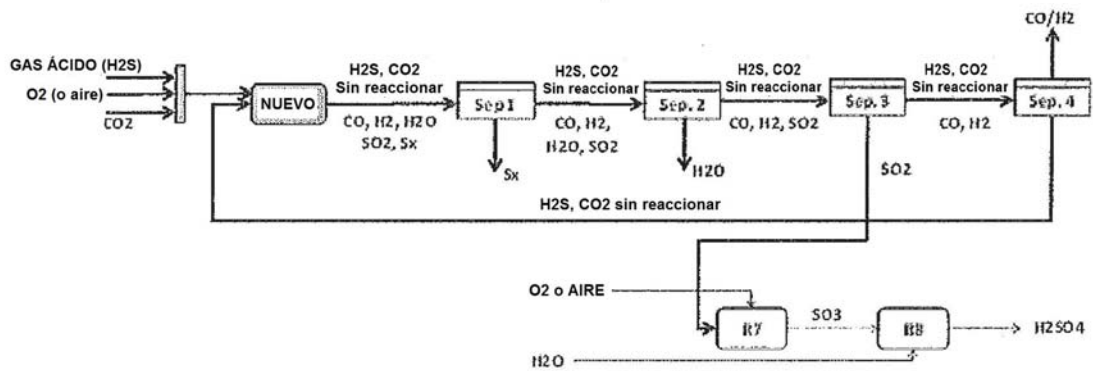


Figura 8

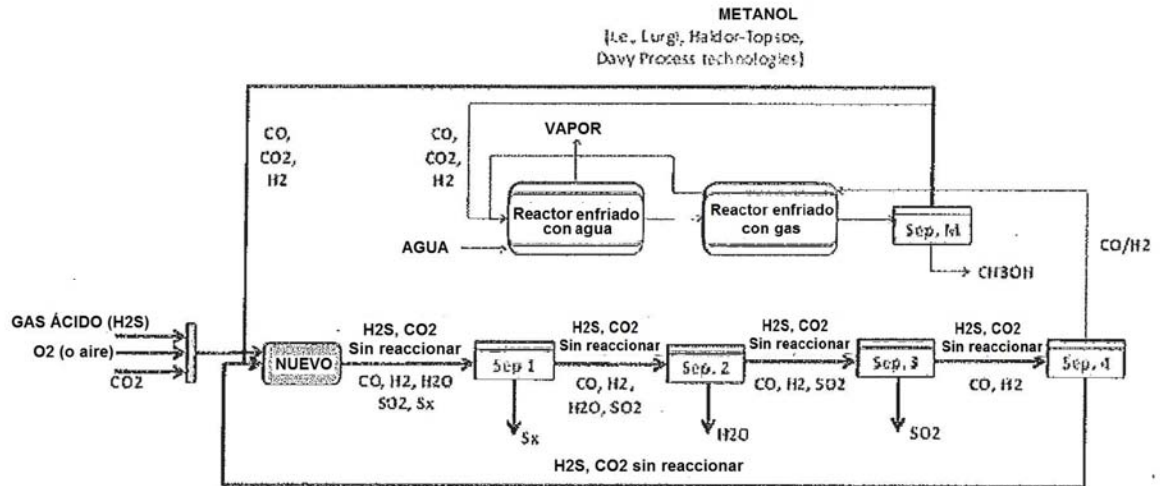


Figura 9

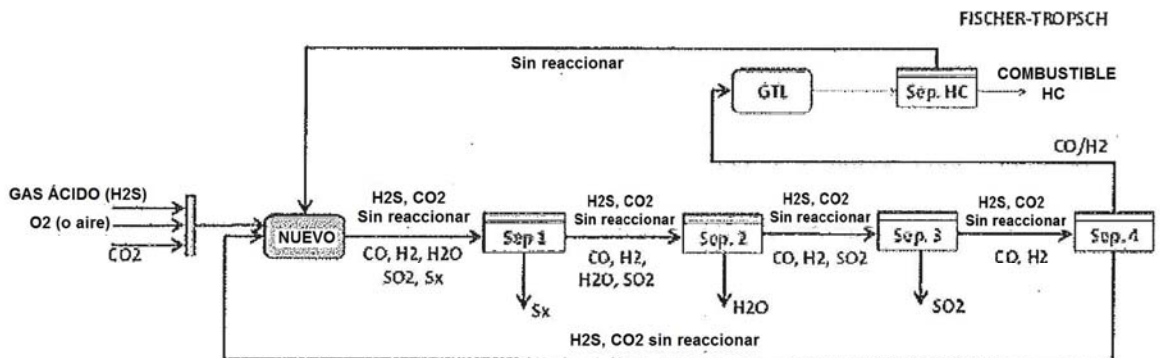


Fig.10

