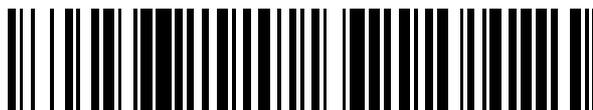


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 716**

51 Int. Cl.:

C01B 17/04 (2006.01)

B01D 53/52 (2006.01)

B01D 53/50 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2009 E 09771394 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013 EP 2376374**

54 Título: **Un proceso para desulfuración de gases**

30 Prioridad:

09.12.2008 GB 0822448

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

24.10.2013

73 Titular/es:

**FOSTER WHEELER ENERGY LIMITED (100.0%)
Shinfield Park
Reading RG2 9FW, GB**

72 Inventor/es:

**ZHAI, SULING;
FOSTER, JOHN;
WARD, STEPHEN y
HARRISON, MALCOLM**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 426 716 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

Un proceso para desulfuración de gases

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para la purificación de gases, más particularmente a un proceso para la retirada de ácido sulfhídrico de un gas, y a un aparato para llevar a cabo dicho proceso.

10 Antecedentes

La presencia de ácido sulfhídrico en las corrientes de gases puede resultar perjudicial para los procesos industriales, provocar corrosión e interferencias en el transporte de gases y causar daños sobre la salud, seguridad y medio ambiente. Por consiguiente, es ventajoso retirar el ácido sulfhídrico antes de que se transfieran los gases, se usen o se purguen a la atmósfera dependiendo de la aplicación.

Normalmente, en las aplicaciones de procesado de gas natural ácido se hace pasar el gas de alimentación que contiene ácido sulfhídrico al interior de una unidad de retirada de gases ácidos (AGR) donde se absorbe el ácido sulfhídrico en una amina por medio de una reacción química. Los gases ácidos separados procedentes de la amina que contiene ácido sulfhídrico se envían a una unidad de recuperación de azufre basada en Claus (SRU), o alternativamente se pueden inyectar en una zona agotada de la reserva o en un acuífero salino. No obstante, un proceso de tratamiento de gas basado en amina con SRU basada en Claus es un esquema muy costoso tanto desde el punto de vista del coste como operacional, y la inyección de gases ácidos podría implicar varias cuestiones que van desde riesgos potenciales para la salud y seguridad hasta la pérdida de un producto valioso cuando el mercado del azufre elemental se encuentra en alza.

El documento WO 2004/007358 se refiere a un método para la retirada y recuperación de azufre elemental a partir de corrientes de gases que contienen gases de azufre y son altamente reductoras debido a la presencia de grandes cantidades de hidrógeno y monóxido de carbono.

Por tanto, es deseable proporcionar un proceso de tratamiento de gases mejorado y/o un aparato que mitigue al menos algunos de los problemas asociados a la técnica anterior.

35 Afirmación de la invención

En un primer aspecto, la presente invención proporciona un proceso para tratar una corriente de gases que comprende ácido sulfhídrico, comprendiendo el proceso las etapas de:

(i) mezclar una primera corriente de gas que comprende ácido sulfhídrico con una segunda corriente que comprende dióxido de azufre para producir una corriente combinada, de modo que se produce azufre elemental por medio de una reacción entre el ácido sulfhídrico y el dióxido de azufre; donde la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 15 a 155 °C y a una presión de al menos 3 MPa; donde la reacción se lleva a cabo en ausencia de un catalizador;

(ii) retirar el azufre elemental, y opcionalmente agua, de la corriente combinada; y

(iii) oxidar al menos el azufre elemental para formar dióxido de azufre para su uso en la segunda corriente.

Se proporciona un aparato para tratar una corriente de gas llevando a cabo el proceso como se describe en la presente memoria, comprendiendo el aparato:

una entrada para proporcionar una primera corriente de gas que comprende ácido sulfhídrico;
una entrada para proporcionar una segunda corriente de gas que comprende dióxido de azufre;
una zona de reacción para combinar las corrientes de gases;
una zona de separación para retirar azufre elemental de las corrientes combinadas;
medios para oxidar una parte del azufre elemental hasta dióxido de azufre; medios para pasar el dióxido de azufre hasta la entrada para proporcionar la segunda corriente; medios para proporcionar la temperatura de reacción; medios para proporcionar la presión de reacción.

Se proporciona una instalación de cabeza de pozo que comprende el aparato anterior. Esta puede estar localizada en un punto terrestre o marino. Los puntos marinos incluyen sondeadoras de petróleo y gas y plataformas flotantes para la recuperación de petróleo/gas.

Además, se proporciona un proceso para el tratamiento de una corriente de gas que comprende ácido sulfhídrico, comprendiendo el proceso las etapas de

(i) mezclar una primera corriente de gas que comprende ácido sulfhídrico con una segunda corriente que comprende dióxido de azufre para producir una corriente combinada, de manera que se produce azufre

elemental por medio de una reacción entre ácido sulfhídrico y dióxido de azufre;
 (ii) retirar el azufre elemental de la corriente combinada; y
 (iii) oxidar al menos parte del azufre elemental para formar dióxido de azufre para su uso en la segunda corriente, donde la primera corriente de gas es gas natural que contiene ácido sulfhídrico.

5

Figuras

A continuación, se describe la presente invención de manera adicional con referencia a los dibujos adjuntos proporcionados a modo de ejemplo, donde:

10

La Figura 1 muestra un diagrama de flujo del proceso para la retirada en volumen de ácido sulfhídrico y un aparato.

15

La Figura 2 muestra un ejemplo de una configuración de separador/mezclador reactivo de alta presión que se puede usar en la presente invención.

Divulgación detallada de la invención

20

A continuación se describirá la presente invención. En los siguientes capítulos se definen con más detalle diferentes aspectos/realizaciones de la invención. Se puede combinar cada aspecto/realización definida de este modo con cualquier otro aspecto/realización o aspectos/realizaciones a menos que se indique claramente lo contrario. En particular, se puede combinar cualquier característica indicada como preferida o ventajosa con cualquier otra característica o características indicadas como preferidas o ventajosas.

25

A menos que se afirme lo contrario, todos los porcentajes están en base molar.

30

El proceso de la invención está destinado a la retirada rentable de especies de azufre de una corriente de gas que comprende ácido sulfhídrico, y preferentemente para la retirada directa de dichas especies. El proceso se puede llevar a cabo bien en tierra o en el mar. Normalmente, la corriente de gas estará formada por hidrocarburos, dióxido de carbono y ácido sulfhídrico. No obstante, se comprenderá que pueden estar presentes otros gases. Preferentemente, el proceso de la presente invención se lleva a cabo sobre fuentes de gas que comprenden de 0,05 a un 50 % en volumen de ácido sulfhídrico, más preferentemente de un 0,1 a un 40 % y del modo más preferido de un 2 a un 35 %, o de un 5 a un 20 % en volumen de ácido sulfhídrico basado en el volumen total de gas.

35

El proceso retira al menos una parte de, y preferentemente todo, el ácido sulfhídrico de la corriente de gas. Es decir, preferentemente el proceso retira al menos un 50 % en volumen de ácido sulfhídrico, más preferentemente un 75 %, incluso más preferentemente un 90 % y del modo más preferido un 98 %. Es especialmente deseable producir un gas desulfurado apropiado para uso comercial.

40

El proceso de la presente invención es apropiado para la retirada de ácido sulfhídrico de cualquier corriente de gas que contenga ácido sulfhídrico. Se describirá la invención en particular en relación con corrientes de gas natural (ácidas) que contienen ácido sulfhídrico y corrientes de gas de dióxido de carbono que contienen ácido sulfhídrico. Además, cuando la memoria descriptiva discute el tratamiento de gas natural, el experto en la materia apreciará que se puede aplicar el método a otras corrientes de gas que contengan ácido sulfhídrico.

45

50

En una realización de la presente invención, el gas ácido es gas natural. El gas natural es un combustible fósil gaseoso que comprende principalmente hidrocarburos inflamables. Un hidrocarburo inflamable es aquel que arde fácilmente o experimenta ignición en presencia de oxígeno. Los hidrocarburos incluyen, metano, etano, propano, butano, alcanos, alquenos y alquinos. Ignorando las impurezas de ácido sulfhídrico, preferentemente el gas natural comprende al menos un 50 % de metano, más preferentemente un 75 % y del modo más preferido un 90 %. El gas natural puede incluir hasta un 10 % de cada uno de etano, propano, butano y pentano. Puede también contener determinadas cantidades pequeñas (menos de un 2 %) de hidrocarburos volátiles más pesados, aunque estos se retiran del gas antes de su comercialización. El gas natural se encuentra comúnmente con impurezas que incluyen dióxido de carbono, nitrógeno, helio y ácido sulfhídrico. Se encuentra en pozos de petróleo, pozos de gas, pozos de condensado y lechos de carbón. De manera deseable, en esta realización la presión es proporcionada por la fuente de gas natural. Es decir, cuando se extrae el gas del suelo se obtiene a una presión de decenas de MPa. Una ventaja de esta realización es que no implica coste de energía durante el uso de las presiones elevadas requeridas por la presente invención. Por tanto, la presión de reacción únicamente se encuentra limitada en el extremo superior por la presión más elevada a la que se puede encontrar el gas natural en un pozo de gas. Es común que dichas presiones sean de hasta 40 MPa. De manera más común las presiones naturales están dentro del intervalo de 5 a 15 MPa. La presión preferida usada se puede conseguir reduciendo la presión del gas que se hace pasar al interior del aparato.

60

65

El proceso de la presente invención comprende un número de etapas. El experto en la materia comprenderá que, por la naturaleza del proceso, las etapas se pueden llevar a cabo concurrentemente y no es necesario llevarlas a

cabo secuencialmente. De hecho, es preferible que el proceso se lleve a cabo de forma continua.

La primera etapa del proceso implica mezclar una primera corriente de gas que comprende ácido sulfhídrico con una segunda corriente de gas que comprende dióxido de azufre para producir una corriente combinada, donde se produce azufre elemental por medio de una reacción entre el ácido sulfhídrico y el dióxido de azufre. Esta etapa se puede llevar a cabo en una zona de reacción. Preferentemente, esta etapa implica cierto flujo turbulento de los gases para la estimulación a través de la mezcla.

Esta etapa puede implicar obtener, perforar, almacenar y/o preparar el gas ácido (la corriente de gas que comprende ácido sulfhídrico) y dirigir el gas al interior del aparato para llevar a cabo el proceso. Se hace pasar el gas como corriente a través del aparato. Preferentemente, se trata el gas en forma de un proceso continuo, en lugar de un proceso discontinuo.

Se puede proporcionar la segunda corriente que comprende dióxido de azufre en forma líquida y se puede inyectar en la zona de reacción. No obstante, es preferible que la corriente que comprende dióxido de azufre sea una corriente de gas ya que esto aumenta la mezcla de las corrientes primera y segunda y aumenta la velocidad de la reacción.

Es preferible que la segunda corriente sea esencialmente dióxido de azufre puro únicamente con impurezas inevitables en la misma.

Alternativamente, en otra realización, se puede suministrar dióxido de azufre en una corriente portadora. El portador puede corresponder a la corriente de gas tratada.

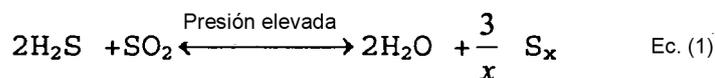
Las condiciones de mezcla de las corrientes de gas en la etapa (i) son: una temperatura de 15 a 155 °C y una presión de al menos 3 MPa. Es ventajoso llevar a cabo la reacción a temperaturas por debajo de 155 °C debido a que por encima de esta temperatura aumenta la viscosidad del azufre debido a la polimerización. Esto hace que la retirada de azufre sea más difícil. El tratamiento de los gases a temperaturas por debajo de 15 °C no resulta favorable por motivos cinéticos.

Preferentemente, la temperatura a la cual se mezclan las corrientes de gases en la etapa (i) es de 115 a 155 °C. Esto es ventajoso ya que, a temperaturas por encima de 115 °C, se puede retirar azufre en la etapa (ii) en forma de líquido de baja viscosidad, en lugar de un sólido. Por debajo de aproximadamente 115 °C, el azufre retirado en la etapa (ii) es un sólido.

La presión usada en la etapa (i) es mayor de 3 MPa, más preferentemente mayor de 7 MPa.

Los presentes inventores han comprobado ventajosamente que la reacción de la presente invención se puede llevar a cabo satisfactoriamente a estas temperaturas relativamente bajas, y presiones elevadas. Esto es un equilibrio del rendimiento de la reacción (que requiere presiones elevadas) y el coste de producir dichas presiones elevadas. Esto se discute con más detalle a continuación.

Las reacciones químicas básicas que ocurren en la presente invención están representadas por medio de las ecuaciones:



donde $x = 1$ a 8. La reacción de H_2S y SO_2 a presiones elevadas y temperaturas de moderadas a bajas (Ec. (1)) es exotérmica y el azufre generado está predominantemente en forma de S_6 y S_8 ya que el peso molecular medio del azufre producto aumenta cuando disminuye la temperatura y cuando aumenta la presión parcial de azufre.

Los expertos en la materia saben bien que la conversión teórica de equilibrio de ácido sulfhídrico por medio de la reacción (1) en azufre elemental disminuye al aumentar la temperatura a bajas temperaturas (por ejemplo, por debajo de 560 °C a 1 atm), pero aumenta al aumentar la temperatura a temperaturas elevadas (por ejemplo, por encima de 560 °C a 1 atm) debido a la existencia de varias especies de azufre en la fase gas. La influencia de la presión sobre la relación de conversión de la reacción (1) es similar. La presión elevada es termodinámicamente favorable para la reacción directa de la Ec. (1) a bajas temperaturas, pero se vuelve termodinámicamente perjudicial a temperaturas relativamente elevadas.

- Los presentes inventores han comprobado que en condiciones de presiones elevadas y temperaturas bajas, la relación de conversión de la reacción (1) es muy elevada y puede ser próxima a un 100 %. Además, la velocidad de la reacción inversa es despreciable en comparación con la velocidad de la reacción directa. Las presiones de reacción elevadas también aumentan la velocidad de la reacción de la Ec. (1) ya que se mejoran las presiones parciales de los reaccionantes (es decir, H_2S y SO_2). Por tanto, el hecho de llevar a cabo la reacción a presiones elevadas posibilita el hecho de que tenga lugar a bajas temperaturas sin catalizadores costosos como en el proceso convencional de Claus modificado.
- Los inventores han descubierto que, en las condiciones reactivas del proceso de la presente invención, no es necesario incluir un catalizador. Es decir, no se requiere un catalizador que provoque que el ácido sulfhídrico reaccione con el dióxido de azufre para producir azufre elemental. Esto es particularmente ventajoso ya que se elimina la necesidad de regenerar el catalizador que tiene tendencia a la obturación con los depósitos de azufre. En los procesos de Claus conocidos en la materia la obturación por azufre es un problema de larga duración.
- Preferentemente, se ajusta el caudal de la segunda corriente para mantener la relación estequiométrica de moles de dióxido de azufre: moles de ácido sulfhídrico de 1:2-2,5. Más preferentemente, es de 1:2,1-2,3. Se pueden hacer ajustes controlando la segunda corriente o, diluyéndola con un portador.
- En la etapa (ii) se retira azufre elemental, y preferentemente agua, de la corriente combinada. Es preferible retirar el agua producida concurrentemente con el azufre.
- Se retira la corriente de gas restante, que comprende gas desulfurado, del sistema para el tratamiento adicional, almacenamiento, uso, distribución o comercialización. En una realización, se recicla una parte del gas al interior del sistema como la primera corriente de gas. Esto permite el tratamiento adicional del gas ácido y la retirada de más ácido sulfhídrico.
- Se puede llevar a cabo la separación o la retirada del azufre producido y/o agua por medio de cualquier proceso conocido en la materia. Métodos especialmente preferidos incluyen separación por gravedad y centrifugado. También se puede usar la filtración pero es menos preferida debido a la obturación.
- En una realización de la presente invención, se retira el azufre elemental y agua en la etapa (ii) por gravedad y se separa para dar lugar a una corriente ácida de agua y una corriente líquida de azufre. Preferentemente, se desgasifica la corriente líquida de azufre y se purifica. Posteriormente, se puede dividir la corriente líquida de azufre para dar lugar a una corriente de producto para el almacenamiento y a una corriente de reaccionante de azufre para la generación de SO_2 .
- La etapa (iii) implica oxidar al menos parte del azufre elemental para formar dióxido de azufre para su uso en la segunda corriente. Esta etapa se puede llevar a cabo por lotes o en proceso continuo, dependiendo del requisito del dióxido de azufre. El proceso de oxidación preferido es la combustión, aunque se conocen otros métodos de oxidación. El producto de oxidación más común es SO_2 .
- Se puede llevar a cabo la etapa de combustión en presencia de aire. En una realización, se puede llevar a cabo en aire enriquecido con oxígeno. El aire enriquecido con oxígeno significa que tiene más de un 21 % oxígeno (en volumen) o más de un 50 %, o más de un 60 % y hasta un 100 % de oxígeno (en volumen). Se puede separar el dióxido de azufre generado y se puede purificar por medio de licuefacción.
- Se puede llevar a cabo la combustión de azufre en un horno de azufre. Normalmente, se introduce el gas que contiene azufre en el interior del horno de azufre a una presión de 0,1 MPa a 0,7 MPa. Preferentemente, la corriente de gas que genera oxígeno se deshidrata antes de la introducción en el horno. Las condiciones típicas de la corriente para el azufre que entra en el horno de azufre son temperaturas de aproximadamente 140 °C, presiones de 0,1 MPa a 0,7 MPa y el aire que entra en el horno está en el intervalo de temperatura de 60 a 100 °C. No obstante, se comprenderá por parte del experto en la materia que se pueden usar cualesquiera condiciones apropiadas.
- Preferentemente, se purifica el dióxido de azufre generado en la etapa (iii), y se presuriza y se bombea al interior de la mezcla de reacción de la etapa (i), es decir, al interior del separador/mezclador reactivo. De este modo, se puede reciclar el azufre en este proceso. Se puede calentar el dióxido de azufre generado antes de introducirlo en la zona de reacción.
- También se proporciona un aparato para llevar a cabo el proceso de desulfuración de la presente invención. El aparato comprende: una entrada para proporcionar la primera corriente de gas que comprende ácido sulfhídrico; una entrada para proporcionar una segunda corriente de gas que comprende dióxido de azufre; una zona de reacción para combinar las corrientes de gases; una zona de separación para retirar el azufre elemental de las corrientes combinadas; medios para oxidar al menos una parte del azufre elemental para dar dióxido de azufre; medios para hacer pasar el dióxido de azufre por la entrada para proporcionar la segunda corriente; medios para proporcionar la temperatura de reacción; y medios para proporcionar la presión de reacción.

Preferentemente, la zona de reacción tiene una velocidad espacial de diseño de 0,03 a 1 s⁻¹. Esto es un equilibrio entre garantizar la mezcla de los gases, las cinéticas de reacción apropiadas, el coste de inversión y la capacidad de operación.

5 La zona de separación puede ser un separador activo (tal como una centrífuga o puede estar basada en los cambios de presión) o un separador pasivo (tal como un separador por gravedad o mejorado). El separador puede operar como unidad de retirada en volumen para el azufre elemental y el agua producidos y puede estar seguido de otro filtro/separador de alta eficacia para limpiar más el gas.

10 Si se usa un separador mejorado, la velocidad elevada (de al menos aproximadamente 10 ms⁻¹) de la corriente de gas da como resultado una fuerza de arrastre para la fase de producto líquido/sólido que reduce la cantidad de azufre depositado sobre el equipo o la superficie de las tuberías, y evita el taponado del equipo debido al azufre elemental generado.

15 La zona de reacción y la zona de separación pueden ser una y la misma. Esto es porque la velocidad de la reacción es tan grande que el azufre se produce y se retira a medida que se mezclan los gases.

La zona de reacción puede ser una etapa sencilla (es decir, tiene un punto de inyección) para la primera corriente de gas y/o la segunda corriente de gas. Alternativamente, la zona de reacción puede ser multi-etapa (es decir, tiene puntos de inyección múltiples) para la primera corriente de gas y/o la segunda corriente de gas. Si el proceso es multi-etapa, preferentemente se usan refrigerantes entre las etapas. Si los niveles de ácido sulfhídrico son elevados en la corriente de alimentación, entonces es ventajoso usar puntos de inyección/etapa múltiples para controlar la temperatura del reactor dentro del intervalo requerido.

20 El aparato además comprende un deshidratador para extraer agua del azufre elemental. Esto también sirve para accionar el equilibrio directo de la reacción. Preferentemente, el agua se recupera concurrentemente con el azufre elemental y el agua y el azufre se separan posteriormente.

30 El medio para oxidar al menos una parte del azufre elemental es preferentemente una unidad de combustión. La parte de azufre objeto de combustión se determina por medio de la relación de ácido sulfhídrico con respecto a dióxido de azufre en los gases de reacción que penetran en los convertidores catalíticos. La combustión de azufre es exotérmica y se puede usar el calor residual para producir una corriente de utilidad caliente y/o electricidad y/o para calentar cualquier parte del sistema del proceso. Por ejemplo, se podría usar para volatilizar la corriente que comprende dióxido de azufre antes de que pase a través de la entrada. Se puede asociar el medio para oxidar con un medio para separar el dióxido de azufre. Es preferible que el medio de separación opere por medio de licuefacción.

40 El aparato además comprende un controlador dispuesto para controlar el aparato de tratamiento de la corriente de gas. En este caso, el aparato también comprende un medio que se puede leer por medio de ordenador, acoplado al controlador y que tiene un programa apto para lectura por ordenador intercalado en el mismo, que dirige la operación del aparato de tratamiento de la corriente de gas. El programa apto para lectura por ordenador tiene instrucciones que, cuando son ejecutadas por el controlador, generan una temperatura en el interior de la zona de reacción de 15 a 155 °C, proporcionan una presión de al menos 3 MPa, y controlan la entrada para proporcionar una primera corriente de gas y la entrada para proporcionar la corriente que comprende dióxido de azufre.

45 El aparato anterior puede estar ubicado en posición adyacente a una cabeza de pozo. En este caso, el aparato está dispuesto de manera que pueda usar, directa o indirectamente, la presión de la fuente de gas en la reacción. Esto tiene un número de ventajas, incluyendo reducción de los costes implicados en la producción de presiones elevadas y retirada de H₂S corrosivo antes de que el gas pase al interior del sistema de distribución.

50 Se proporciona un proceso adicional para tratar una corriente de gas que comprende ácido sulfhídrico, donde la corriente de gas es un gas natural ácido. El beneficio de este método es que se puede aplicar directamente al gas inflamable sin requerir un primera etapa de extracción para retirar el gas ácido/ácido de la corriente de gas principal.

55 En una realización, se divulga un proceso para la retirada en volumen de H₂S de una corriente de gas natural ácido. El reactor puede estar ubicado bien aguas arriba o aguas abajo de la tubería. H₂S reacciona con SO₂ ligeramente deficitario (un 5 % menos que la cantidad estequiométrica de SO₂) a presiones moderadamente elevadas y temperaturas moderadamente bajas, y se condensan una parte principal del agua producida y el azufre elemental y se retiran en fase líquida del sistema para desplazar favorablemente el equilibrio químico. Se genera la corriente de SO₂ quemando parte del azufre elemental producido al aire. La corriente de gas natural relativamente desulfurada se trata posteriormente en una planta de procesamiento de gas con su tamaño significativamente reducido y también se disminuye el tamaño de la planta de azufre.

60 En otra realización ejemplar adicional de la presente invención, se divulga un proceso para la retirada en volumen de H₂S de una corriente de CO₂ procedente de un campo de gas de CO₂ natural, una planta de generación de energía o plantas de gasificación. El H₂S reacciona con la cantidad estequiométrica de SO₂ a presiones elevadas y

temperaturas relativamente bajas. La mayor parte del azufre elemental generado se disuelve en CO₂ supercrítico en las condiciones de reacción pero es retirado de la corriente en volumen junto con el agua producida por medio de desplazamiento del fluido fuera de la región supercrítica. Se genera la corriente de SO₂ quemando parte del azufre elemental producido al aire. Posteriormente, se acondiciona la corriente de CO₂ desulfurada, por ejemplo, haciéndola pasar por lechos de adsorción, para cumplir las especificaciones de azufre y agua antes de la transmisión a la tubería.

En una realización alternativa de la presente invención, se divulga un proceso para la retirada de H₂S de una corriente de gas ácido producida por medio de una unidad de amina. En este caso, la relación de CO₂ con respecto a H₂S es elevada y se requiere una unidad de enriquecimiento de gas ácido si se escoge un enfoque convencional de recuperación de azufre basado en Claus modificado. El uso del proceso divulgado podría eliminar potencialmente la unidad de amina, la unidad de enriquecimiento de gas ácido y la planta de azufre de Claus aguas abajo.

A continuación, se describirá la invención con referencia a las Figuras.

Los números de la Figura 1 se refieren a las características siguientes.

30. GOSP
31. Gas ácido (HC, CO₂, H₂S y S orgánico)
32. Campos de gas ácido
33. Exportación/Estabilización de Petróleo Crudo (si es aplicable)
34. Filtro/Dispositivo de coalescencia
35. Líquidos
36. Técnica abierta
37. Patente
38. Sistema de Retirada de H₂S en volumen HP
39. Intercambiador de Calor
40. Separador/Mezclador Reactivo
41. Calentador (Opcional)
42. Almacenamiento de Bomba/Tampón
43. Sistema de Purificación de SO₂
44. Regenerador/Lavador FGD
45. Purga
46. SO₂ Reciclado (opcional)
47. Separador de Tres Fases
48. Gas Desprendido
49. Filtro/Dispositivo de Coalescencia
50. Procesado Adicional (Opcional)
51. Tubería de Exportación de Gas
52. Re-inyección de agua o Tubería de Purga
53. Azufre para almacenamiento
54. Tratamiento de Agua
55. Agua Ácida
56. H₂S de Purga (HOLD)
57. Unidad de Desgasificación de Azufre
58. Azufre Reciclado
59. Condensador/Enfriador/Caldera de Calor Residual
60. Vapor HP&LP para energía/calentamiento
61. Horno de Azure
62. Compr./Dehv (opcional)
63. Aire

En la Figura 1 se ilustra un proceso para el tratamiento de gas ácido y un aparato. El gas ácido procedente de la cabeza de pozo se hace pasar al interior del separador de petróleo gas (GOSP), seguido de filtración adicional y coalescencia. Posteriormente, se dirige el gas (1) al interior de los intercambiadores de calor para el precalentamiento. Se introduce la corriente (2) de gas caliente en el interior del separador/mezclador reactivo donde H₂S reacciona con una corriente de SO₂ y se convierte en azufre elemental y agua. Se hace pasar la corriente (3) de gas relativamente desulfurado por medio de un filtro, dispositivo de coalescencia o un separador alternativo de alta eficacia para retirar el azufre líquido/sólido atrapado y el SO₂ residual. Posteriormente, se dirige la corriente tratada (5) al interior de una planta de gases para el procesado posterior o a una tubería para la exportación.

Dependiendo de las condiciones seleccionadas del reactor, el agua producto se formará como líquido y el azufre producto se formará como líquido o como sólido. Se pueden retirar fácilmente de la corriente de gas para desplazar el equilibrio de la reacción hacia el lado derecho de la Ec. (1). El agua combinada y la corriente elemental (4) se dirigen hacia el interior de un separador de tres fases donde se dividen en una corriente (6) de agua ácida, una corriente (7) de azufre elemental y una corriente de gas instantáneo, que posteriormente se mezcla con la corriente (3). Se puede

colocar un sistema descendente aguas arriba o aguas abajo del separador de tres fases. Se somete la corriente (6) de agua ácida a un tratamiento adicional para satisfacer los límites de descarga o para co-mezclar con el agua producida procedente del depósito para re-inyección. Si se produce en la fase líquida, se desgasifica la corriente (7) de azufre elemental antes de dividirla en una corriente (8) de producto de azufre para almacenamiento y una corriente (9) de reaccionante de azufre para la regeneración de SO₂. Se puede conseguir la desgasificación por medio de agitación con separación de aire o por medio de la adición de un catalizador. Se determina la parte del azufre objeto de combustión por medio de la relación de ácido sulfhídrico con respecto a dióxido de azufre en los gases de reacción que entran en el separador/mezclador reactivo, que preferentemente se controla dentro del intervalo de la proporción estequiométrica de 2-2,5 moles de ácido sulfhídrico con respecto a 1 mol de dióxido de azufre. Se mantiene la proporción de H₂S/SO₂ en el gas de alimentación por medio del control del caudal de SO₂ procedente del recipiente de almacenamiento intermedio basado en el sistema de control avanzado.

Se somete a combustión el azufre elemental (9) con una corriente (10) de gas que contiene oxígeno en un horno de azufre a una presión dentro del intervalo de 0,1 a 0,7 MPa [1-7 bar].

Se hace pasar la corriente (11) de gas de combustión caliente que contiene SO₂ a través de una serie de intercambiadores de calor para recuperar calor. La corriente de SO₂ (14), con un bajo nivel de gas inerte por ejemplo nitrógeno, se separa de la corriente (11) de gas enfriada por medio de licuefacción, absorción u otro proceso de separación conocido en la materia. El gas (13) inerte que contiene una pequeña cantidad de SO₂ se lava en un sistema regenerador/lavador de gas usando un disolvente tal como CANSOLV® antes de la purga a la atmósfera. Se puede reciclar el SO₂ recuperado para mezclar con la corriente (12). Se envía la corriente de SO₂ (14) a un recipiente de almacenamiento de tampón desde donde se bombea a la presión de alimentación requerida. Opcionalmente se calienta la corriente (15) de SO₂ a alta presión para mejorar la mezcla con la corriente de gas de alimentación dentro del separador/mezclador reactivo. Se introduce la corriente (16) de SO₂ de alta presión caliente en el interior de un separador/mezclador reactivo donde tiene lugar la reacción y la separación.

Se entenderá que el proceso que se muestra en la Figura 1 es únicamente ilustrativo de la realización de la presente invención. Los servicios y acondicionamiento de la corriente de alimentación que acompaña pueden estar ubicados aguas arriba de la tubería tan próximos al depósito como resulte práctico, o aguas abajo de la tubería ubicadas cerca o en la planta de procesamiento dependiendo de la ubicación/distancia del campo de gas y de la composición del gas, por ejemplo del nivel de H₂S. El separador/mezclador reactivo puede ser un reactor de etapa individual como se ilustra en la Figura 1, un reactor de etapas-múltiples, o múltiples reactores de etapa individual trabajando en paralelo, donde las corrientes (3) y (4) serán una corriente co-mezclada procedente de todos los separadores/mezcladores reactivos paralelos. También se puede introducir la corriente de SO₂ (16) en el interior del separador/mezclador reactivo por medio de una o varias entradas.

Por ejemplo, el separador/mezclador reactivo puede tener un diseño similar al que se muestra en la Figura 2. Alternativamente, se puede utilizar una unidad avanzada alternativa que ofrece una mezcla intensa y una separación eficaz, tal como un TWISTER™. El separador/mezclador reactivo puede también comprender un mezclador estático y/o una tecnología de hidrociclón.

El proceso de la presente invención proporciona un número de ventajas con respecto a los procesos conocidos. Algunas de estas ventajas se comentan brevemente a continuación.

Una ventaja del proceso divulgado es que, el agua producida y el azufre se condensan a presiones elevadas, por tanto es posible retirar una parte principal de estos productos de la corriente de gas in-situ para desplazar favorablemente el equilibrio químico de la Ec. (1) hacia el lado derecho. Hasta el momento, los intentos para conseguir la retirada del agua producida en el proceso de Claus modificado convencional han fracasado, principalmente debido a la cuestión de taponado del equipo debido al azufre sólido producido y la capacidad de corrosión del condensado acuoso. De este modo, la presencia de vapor de agua en los gases de reacción a lo largo de toda la planta de azufre convencional impone una limitación definitiva sobre el grado de conversión.

Otra ventaja del proceso descrito es que el calor molar de la reacción para la Ec. (1) es relativamente pequeño, lo que permite la operación a temperaturas comparativamente bajas y por consiguiente, la consecución de una elevada conversión en azufre sin la adición de un sistema de calentamiento externo. Dependiendo del nivel de H₂S de la corriente de alimentación y de la proporción deseada de retirada de H₂S, se puede retirar el calor generado por medio de la Ec. (1) de la zona de reacción con el fin de mantener la temperatura del reactor en el intervalo de temperaturas preferido. El hecho de mantener el azufre producido por encima de su punto de fusión evita la adición de equipo y mayor complejidad a los procesos de retirada de azufre.

El proceso divulgado puede ser energéticamente autosuficiente. La reacción (Ec.(1)) es ligeramente exotérmica. La combustión de azufre elemental en una corriente que contiene oxígeno por medio de reacción generará una energía sustancial para su uso en el proceso como vapor, electricidad o similar.

Otra ventaja del proceso divulgado es la supresión de las reacciones secundarias no deseadas, por ejemplo la producción de COS y CS₂. La presencia de dióxido de carbono e hidrocarburos ligeros en el gas de alimentación da lugar a la formación de sulfuro de carbonilo y disulfuro de carbono en cualquier reacción de temperatura elevada. Se

han propuesto varios mecanismos de reacción para la formación de sulfuro de carbonilo y disulfuro de carbono y para su hidrólisis posterior hasta ácido sulfhídrico y dióxido de carbono. Las constantes de equilibrio para la hidrólisis de COS y CS₂ indican que las bajas temperaturas favorecen el equilibrio de reacción.



5

10

15

Las constantes de equilibrio para la Ec. (3) y la Ec. (4) aumentan la magnitud de $10^5 \sim 10^6$ y $10^3 \sim 10^4$ respectivamente cuando la temperatura de reacción disminuye de 1000 °C a 100 °C. Además, el azufre elemental producido a presiones elevadas se condensa más fácilmente en la fase líquida en lugar de permanecer en fase de vapor como en el proceso de Claus convencional, lo que es bastante bueno para la supresión de las reacciones secundarias. Por tanto, en comparación con la reacción de Claus convencional, la formación de COS y CS₂ es un problema menos en el proceso de la invención. Es preferible que las impurezas de COS y CS₂ del gas producto sean menores de un 1 %, más preferentemente menores de un 0,01 % y del modo más preferido menores de un 0,001 %.

Ventajas adicionales del presente proceso incluyen la mitigación de la corrosión durante el transporte por tubería del gas ácido por medio de la desulfuración de la corriente de gas aguas arriba y la retirada del agua producida.

20

Debido que se puede reciclar el azufre en la presente invención, el proceso de la presente invención será competitivo si el mercado del azufre se encuentra débil o fuerte.

25

Sobre todo, se pueden reducir significativamente los costes de inversión y los costes de operación por medio del uso de la tecnología divulgada en la presente invención, incluso si se emplea como etapa de retirada preliminar seguida de una unidad de amina más pequeña y una planta de azufre. La eficacia y la velocidad del proceso es mayor gracias al procesado directo de una corriente de gas, en lugar del uso de una etapa de separación preliminar, tal como un lavado de amina y un sistema de tratamiento de gas separado.

30

Finalmente, el proceso divulgado en la presente invención es relativamente simple, compacto y seguro. Por tanto, en una realización, se puede aplicar la invención para aplicaciones marinas.

Ejemplos

35

A continuación se ejemplifica la invención con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes. A menos que se indique lo contrario, las partes, porcentajes y relaciones están en base molar. Todas y cada una de las características de esta realización se pueden usar en aislamiento a partir de, o junto con, cualquiera de las características explicadas en la memoria descriptiva.

40

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la retirada en volumen de H₂S de una corriente de gas natural ácida usando un separador/mezclador reactivo de etapa individual como se divulga en la presente invención.

45

Una planta de procesado de gas recibe gas ácido de 1,5 BSCFD procedente de un campo de gas marino, que contiene un 2 % de H₂S y un 8 % de CO₂. La presión de cabeza de pozo que fluye y la temperatura son 4,35 MPa [43,5 bar] y 90 °C, respectivamente.

50

En primer lugar, se precalienta toda la corriente de gas ácida hasta 121 °C y se introduce en el separador/mezclador reactivo, en el cual se reacciona adiabáticamente con una corriente de SO₂. La presión de reacción es de 7 MPa [70 bar]. El separador/mezclador reactivo usado en este caso es de etapa individual. El agua generada en la reacción, que representa de 300 ~ 500 t/d (dependiendo de la temperatura de exportación de la corriente de gas relativamente desulfurada) y el producto de azufre elemental, que representa 1170 t/d, se retiran concurrentemente del separador/mezclador reactivo en fase líquida. Se dirige la corriente de gas relativamente desulfurada que contiene un 0,1 % de H₂S al procesado posterior antes de la exportación. La energía generada durante la combustión es suficiente para precalentar el gas de alimentación, que acciona las turbinas de vapor para los compresores usados para las corrientes de aire y/o SO₂ y en la planta de refrigeración.

55

Ejemplo 2

60

Este ejemplo ilustra la retirada en volumen de H₂S de una corriente de gas natural super ácida usando un separador/mezclador reactivo de dos etapas como se divulga en la presente invención.

Una planta de procesamiento de gas recibe gas ácido de 950 MMSCFD procedente de un campo marino, que contiene un 30 % de H₂S y un 10 % de CO₂. La presión de gas y la temperatura que entran en la planta de gas son 8 MPa [80 bar] y 50 °C.

- 5 Se introduce toda la corriente de gas ácida en el interior de un separador/mezclador reactivo de dos etapas en las condiciones de recepción en las cuales el nivel de H₂S se reduce desde un 30 % hasta un 0,6 % haciendo reaccionar con SO₂. Se retira eficazmente el calor generado en la reacción para controlar la temperatura de reacción dentro del intervalo de 115 a 155 °C. A la temperatura de reacción y presión, ambos productos de reacción, agua y azufre, están en fase líquida y se oxida una parte del azufre elemental generado con aire para producir SO₂. El agua
- 10 producto de reacción, que representa 5.400 t/d, y el azufre elemental, que representa 11.000 t/d, se retiran concurrentemente del separador/mezclador reactivo en fase líquida. Se dirige la corriente de gas relativamente desulfurada para el procesamiento posterior antes de la exportación. La energía generada durante la combustión de azufre es suficiente para accionar las turbinas de vapor para los compresores usados para las corrientes de aire y/o SO₂ y en la planta de refrigeración, y con un excedente de energía de 300 a 400 MW.

15

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la retirada en volumen de H₂S de una corriente de CO₂ de alta presión usando el proceso divulgado.

20

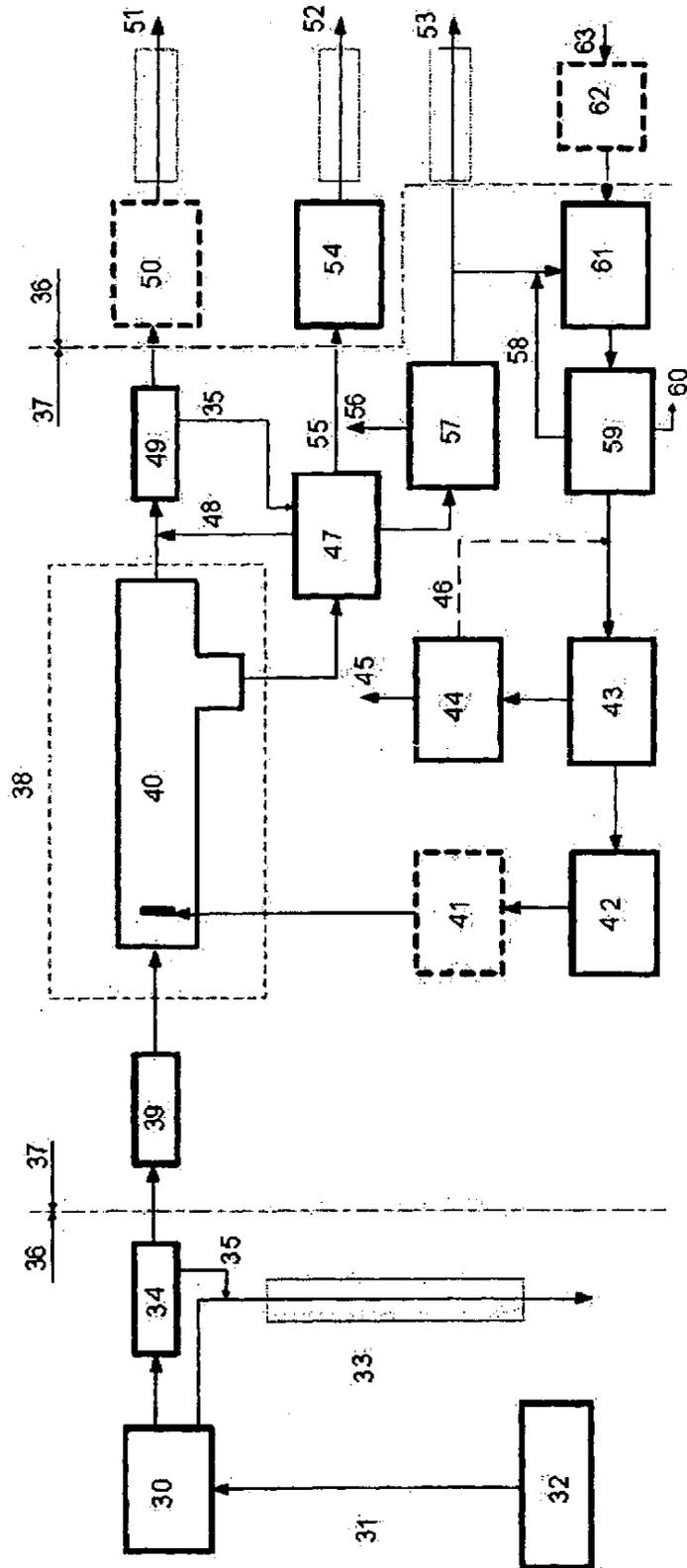
Un campo de petróleo recibe CO₂ de 50 MMSCFD con el fin de EOR a partir de un campo de CO₂ natural que está ubicado aproximadamente a 120 Km de distancia. Las condiciones de CO₂ y la composición son: 50 °C, 310 bar, que contienen un 90 % de CO₂, CH₄: un 8%, N₂: un 1 % y un 1 % de H₂S, saturado con agua.

- 25 Se introduce toda la corriente de gas en un separador/mezclador reactivo a 50 °C y 30 MPa [300 bar], donde reacciona con SO₂. A la presión y temperatura de reacción, se forma el agua producto de reacción en fase líquida, que representa 11 t/d, mientras que se forma el azufre elemental en fase sólida, que representa 19 t/d. Una parte del azufre elemental generado se somete a combustión con aire para producir SO₂. La corriente de gas relativamente desulfurada, que contiene aproximadamente 3400 ppmv de H₂S es desviada a una unidad de amina u otras
- 30 unidades de purificación para controlar que el nivel de H₂S en la corriente de gas sea menor de 4 ppmv antes de ser transferida al campo de petróleo para EOR.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para el tratamiento de una corriente de gas que comprende ácido sulfhídrico, comprendiendo el proceso las etapas de
- 10 (i) mezclar una primera corriente de gas que comprende ácido sulfhídrico con una segunda corriente que comprende dióxido de azufre para producir una corriente combinada, de modo que se produce azufre elemental por medio de una reacción entre el ácido sulfhídrico y el dióxido de azufre; donde la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 15 a 155 °C y una presión de al menos 3 MPa; y donde la reacción se lleva a cabo en ausencia de un catalizador;
- (ii) retirar el azufre elemental, y opcionalmente agua, de la corriente combinada; y
- (iii) oxidar al menos parte del azufre elemental para formar dióxido de azufre para su uso en la segunda corriente.
- 15 2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde se ajusta el caudal de la segunda corriente para mantener una relación estequiométrica de moles de dióxido de azufre : moles de ácido sulfhídrico de 1 : 2-2,5.
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde la reacción se lleva a cabo a una temperatura de modo que se produce azufre elemental como un sólido.
- 20 4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde la reacción se lleva a cabo a una temperatura de modo que se produce azufre elemento como un líquido.
5. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la primera corriente de gas comprende un mínimo de un 50 % en volumen de hidrocarburos inflamables.
- 25 6. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la primera corriente de gas comprende de un 0,05 a un 50 % en volumen de ácido sulfhídrico.
- 30 7. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la primera corriente de gas es gas natural que contiene ácido sulfhídrico.
8. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la segunda corriente es una corriente de gas.
- 35 9. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la reacción de la etapa (i) se lleva a cabo a una presión de al menos 7 MPa.
10. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la reacción de la etapa (i) se lleva a cabo a una temperatura de 115 a 155 °C.
- 40 11. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde se retira agua concurrentemente con el azufre elemental en la etapa (ii).
- 45 12. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 o 4 a 11, donde el azufre elemental y el agua se retiran de la corriente combinada en la etapa (ii) y se separan para dar lugar a una corriente de agua ácida y una corriente de azufre líquida.
- 50 13. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde al menos una parte del dióxido de azufre formado en la etapa (iii) se usa en la segunda corriente de la etapa (i).
14. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la etapa (ii) se lleva a cabo en una unidad de separador, comprendiendo la unidad de separador un separador por gravedad o una centrífuga.

Figura 1



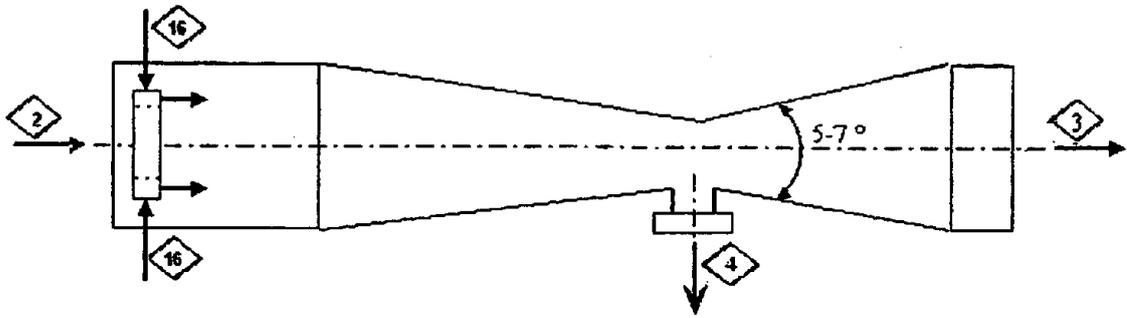


Fig. 2