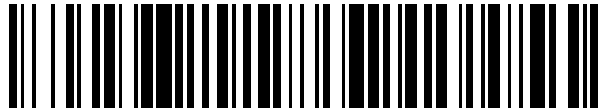


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 427 343**

51 Int. Cl.:

B01D 53/48 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.08.2010 E 10748191 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013 EP 2482961**

54 Título: **Procedimiento para la eliminación de azufre procedente del gas residual de refinería**

30 Prioridad:

29.09.2009 US 246592 P
16.08.2010 US 856705

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.10.2013

73 Titular/es:

PRAXAIR TECHNOLOGY, INC. (100.0%)
39 Old Ridgebury Road
Danbury, CT 06810, US

72 Inventor/es:

SHAH, MINISH MAHENDRA;
DRNEVICH, RAYMOND FRANCIS y
PAPAVASSILIOU, VASILIS

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 427 343 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 para la eliminación de azufre procedente del gas residual de refinería

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a la eliminación de compuestos de azufre de los gases derivados de los procedimientos de refinería del petróleo. A un respecto, se refiere a procedimientos para eliminar compuestos de azufre a partir de corrientes de gas residual de refinería para crear gases de alimentación que contienen hidrocarburos más valiosos, mientras que a otro respecto, se refiere a procedimientos para convertir compuestos de azufre orgánico a sulfuros de hidrógeno que pueden eliminarse entonces usando sistemas de tratamiento con amina convencionales.

10 Antecedentes

15 La industria del refinado de petróleo genera grandes cantidades de gases de proceso de bajo valor que tienen típicamente altas concentraciones de compuestos de azufre. Estas corrientes de gas residual de refinería (ROG), como se conocen, se generan a partir de diversas tecnologías de procesado "secundario" usadas en el refinado de gasolina tales como procedimientos de craqueo catalítico, hidro-tratamiento y coqueo retardado. La mayor cantidad de corrientes ROG se derivan de las unidades de craqueo del petróleo.

20 Las corrientes ROG están comprendidas por un amplio intervalo de gases que incluye hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrocarburos con más de un átomo de carbono que incluyen hidrocarburos tanto saturados (parafinas) como insaturados (olefinas), tal como etano y etileno respectivamente. El contenido de etano y etileno puede ser tan alto como 30% y el contenido de hidrógeno está típicamente en el intervalo de 15 a 50%. Los compuestos de azufre son típicamente sulfuro de hidrógeno (H₂S), sulfuro de carbonilo (COS) y compuestos de azufre orgánico tales como mercaptanos, tiofenos y sulfuros. La concentración de H₂S puede ser mayor que 1% en volumen y la concentración de compuestos de azufre orgánico pueden ser de varios cientos de partes por millón.

25 Debido a la falta de tecnologías eficaces para convertir las corrientes ROG en productos más valiosos o corrientes de alimentación útiles, muchas de estas corrientes de gas se usan por su valor de combustible o, en muchos casos, simplemente se queman. Sin embargo, incluso la simple combustión de las corrientes ROG que contienen altas concentraciones de compuestos de azufre pueden dar por resultado la emisión de gases tóxicos u otros gases indeseables desde el punto de vista medioambiental tal como compuestos de óxido de azufre. Las rigurosas regulaciones medioambientales para la emisión de estos compuestos indeseables necesitan que las refinerías inviertan en caros sistemas depuradores para la eliminación más completa de azufre a partir de corrientes ROG antes o después de la combustión.

35 La conversión de corrientes ROG con alto contenido en azufre en corrientes más valiosas que contienen hidrocarburo/hidrógeno, con bajo contenido en azufre puede reducir las pérdidas de energía, proporcionar corrientes de alimentación valiosas para procesados adicionales, y eliminar muchos de los problemas medioambientales asociados con la combustión de corrientes ROG de alto contenido en azufre. Además, como muchos procedimientos de conversión de hidrocarburos son catalíticos que usan catalizadores metálicos caros, la concentración de azufre debe disminuirse para evitar el envenenamiento de los catalizadores metálicos para usar de forma eficaz el contenido de hidrocarburo/hidrógeno en las corrientes ROG como gases de alimentación.

40 Generalmente, las corrientes ROG se toman a partir de múltiples unidades de procesado de refinería, se recogen y se desulfuran en una posición central en la refinería. Sin embargo, las corrientes ROG pueden necesitarse que se tomen de un único procedimiento de refinería y que se traten y/o usen sin mezclar con otras corrientes de gas residual debido a su composición gaseosa específica.

45 Muchas refinerías ya usan tecnología de eliminación de azufre con amina. La tecnología de eliminación de azufre con amina se conoce bien y se refiere a un grupo de procedimientos que usan disoluciones acuosas de diversos compuestos de amina (comúnmente denominados simplemente como aminas) para eliminar H₂S y dióxido de carbono (CO₂) de gases que contienen azufre. Mientras estos sistemas con amina son muy eficaces en la eliminación de H₂S, son menos eficaces en la eliminación de especies de azufre orgánicas tales como mercaptanos, tiofenos, sulfuros, y otros compuestos de azufre complejos. Para la eliminación de estos compuestos de azufre orgánico, el uso de sistemas de eliminación cáusticos se necesita generalmente. Los sistemas de eliminación cáusticos son caros, usan reactivos cáusticos tales como hidróxidos de potasio, que se consideran tóxicos, se consumen y requieren eliminación con seguridad medioambiental.

55 Otra opción de desulfuración para corrientes de gas de combustible que contienen compuestos de azufre orgánico es un procedimiento de dos etapas que consiste en la hidrodeshulfuración, por ejemplo, la conversión de compuestos de azufre orgánico a H₂S, y la posterior eliminación del H₂S con un sistema basado en amina o un adsorbente de azufre sólido tal como ZnO. Esta aproximación se usa típicamente para la desulfuración de materias primas de gas natural y corrientes ROG que tienen bajos niveles de azufre (por ejemplo, 5-10 ppm) tal como cuando se usa gas natural como una materia prima en un reformador de metano con vapor para la producción de hidrógeno. Los hidrotratadores convencionales en plantas de hidrógeno basadas en reformador de metano con vapor operan a

aproximadamente 300°C – 400°C utilizando calor residual de la planta de reformado de metano con vapor para precalentar la alimentación al hidrottratador. El catalizador usado en hidrottratadores convencionales es típicamente catalizador CoMo o NiMo.

5 Como se menciona anteriormente, los compuestos de azufre orgánico en las corrientes ROG pueden hidrogenarse primero en un procedimiento de hidrottratamiento para formar H₂S y después eliminarse posteriormente con sistemas de eliminación de azufre con amina convencionales. Sin embargo, para el hidrottratamiento eficiente de compuestos de azufre orgánico, el calor debe suministrarse y eliminarse tanto económicamente como de forma fiable por el sistema para convertir el azufre orgánico a H₂S. Ya que las corrientes ROG se reciben típicamente a bajas presiones, tales como 5-10 bar (500 – 1000 kPa), el hidrottratador debe operarse a temperaturas elevadas en el intervalo de 290-370°C para asegurar la conversión completa de las especies de azufre orgánico. Controlar la temperatura en el hidrottratador se convierte en una clave para encontrar un procedimiento de eliminación de azufre de coste efectivo porque el calor residual no siempre está disponible.

15 Alcanzar la alta temperatura necesaria para la hidrogenación de compuestos de azufre orgánico sin usar una fuente externa de calor puede ser un problema. La hidrogenación de corrientes de gas que contienen olefinas es una reacción exotérmica proporcionando así calor a la reacción. Si la corriente ROG no contiene suficiente concentración de olefinas, el sistema de hidrogenación no será capaz de mantener la temperatura apropiada para la conversión de los compuestos de azufre orgánico a H₂S y debe proporcionarse calor externo al reactor. Si la corriente ROG contiene demasiada concentración de olefinas, la unidad de hidrottratamiento puede sobrecalentarse provocando que el catalizador se dañe o destruya.

20 Una solución a este problema es diluir la corriente ROG que contiene alta concentración de olefina con una corriente de reciclaje a partir del producto del hidrottratador. Esto requiere, sin embargo, un compresor de reciclaje que complica el sistema, lo hace menos fiable y aumenta el coste. Además, las corrientes ROG tienen normalmente significativa variabilidad de composición que hace a un hidrottratador con sistema basado en compresor de reciclaje difícil de diseñar y controlar. Lo último, debido a la típica baja presión de las corrientes de alimentación ROG, el hidrottratador opera a bajas velocidades espaciales, tal como menos que 1000 hr⁻¹, lo que requiere que los reactores sean extremadamente grandes añadiendo costes de capital adicionales. La velocidad espacial se define en este documento como el flujo volumétrico de las corrientes ROG en condiciones estándar (estándar m³/hr) dividido por el volumen del reactor (m³). Como el coste del catalizador del reactor catalítico es significativamente mayor que el coste del catalizador del hidrottratador convencional, la mejor solución podría ser una combinación de los dos reactores dependiendo del tratamiento de los factores de operación tal como coste del catalizador, presión y concentración de olefina.

35 El documento US 2004/0073076 describe un procedimiento para el tratamiento de gases residuales de refinería en donde se produce hidrógeno y se recuperan olefinas: la corriente de gas residual de refinería se pre-trata en primer lugar, después se separan los extremos ligeros (metano, nitrógeno, hidrógeno) de los extremos pesados (principalmente olefinas) y la corriente de extremos ligeros se mezcla con una corriente de gas natural antes de que la corriente combinada se introduzca sucesivamente en un reformador de metano de vapor, una unidad de conversión de desplazamiento gas agua y un separador para separar hidrógeno de los productos residuales.

40 El documento US 5401391 describe un procedimiento para la desulfuración de las corrientes de hidrocarburo, por ejemplo una corriente de alimentación de gas de combustible de refinería, que comprende una etapa de pre-tratamiento para la eliminación de sulfuro de hidrógeno, seguido de una catálisis ácida de la corriente de hidrocarburo para convertir los compuestos de azufre orgánico a sulfuro de hidrógeno, y la eliminación adicional del sulfuro de hidrógeno producido.

45 Así la presente invención proporciona un sistema de procesado de azufre que es suficientemente flexible para procesar corrientes ROG que tienen concentraciones variables de azufre, compuestos de azufre orgánico variables, y contenido variable de olefina mientras que es aún económico. Esta invención no usa fuente de calor externo suministrado de forma continua para la reacción de hidrogenación, elimina la necesidad de usar corrientes de reciclaje al hidrottratador para controlar la temperatura, y permite el uso de reactores más pequeños que reducen los costes de capital. Por último, la presente invención permite la eliminación de unos sistemas de eliminación de azufre cáusticos y los sustituye con un procedimiento que emplea un reactor catalítico usado con un absorbedor de amina que es más fiable, más fácil de operar y puede integrarse con el sistema de amina de refinería existente.

50 Compendio de la invención

55 La presente invención proporciona un procedimiento para eliminar compuestos de azufre de las corrientes de gas residual de refinería para crear gases de alimentación que contienen hidrocarburos más valiosos. Esta invención proporciona flexibilidad de operación para tratar; (a) cuando la corriente ROG contiene bajas concentraciones de olefinas tales que la reacción en el hidrottratador no pueden mantenerse a temperaturas suficientes para convertir compuestos de azufre orgánico a H₂S sin calor suministrado de forma externa, y (b) cuando la corriente ROG contiene altas concentraciones de olefinas tales que la temperatura en el hidrottratador convencional se vuelve demasiado alta y daña el catalizador o (c) cuando la variabilidad de composición de olefina es tal que a cualquier tiempo dado la corriente ROG caerá o bien en la categoría (a) o (b) anteriores o (d) cuando el vapor ROG contiene

concentraciones de olefina que pueden procesarse en un hidrotrotador convencional aunque el coste del reactor/catalizador necesario para el reactor catalítico es menor que el reactor hidrotrotador convencional.

Según una realización de esta invención, se proporciona un procedimiento para la eliminación de compuestos de azufre que comprenden sulfuro de hidrógeno (H₂S) y compuestos de azufre orgánico a partir de una corriente de alimentación de gas residual de refinería que contiene hidrógeno y una baja concentración de olefinas, comprendiendo el procedimiento:

- 5 a) eliminar al menos una parte del H₂S de la corriente de alimentación pasando la corriente de alimentación a través de un absorbedor de amina para producir una corriente reducida en H₂S;
- 10 b) alimentar una primera parte de la corriente reducida en H₂S en un reactor catalítico con la adición de oxígeno para producir una corriente de efluente caliente que sale del reactor catalítico a una temperatura de entre 340°C y 450°C;
- 15 c) alimentar una segunda parte de la corriente reducida en H₂S en la corriente de efluente caliente que sale del reactor catalítico para formar una corriente combinada precalentada, en donde la primera parte y la segunda parte se mezclan en cantidades tales que la corriente combinada se alimenta en un hidrotrotador para mantener la temperatura del hidrotrotador entre 340°C y 450°C a la presión empleada;
- d) convertir una mayoría de los compuestos de azufre orgánico a sulfuro de hidrógeno en el hidrotrotador;
- e) enfriar la corriente de gas producto que sale del hidrotrotador; y
- f) alimentar la corriente de gas producto enfriada a un sistema de eliminación de azufre con amina para eliminar el H₂S y producir una corriente producto de hidrocarburo.

20 En otra realización de esta invención, se proporciona un procedimiento para la eliminación de compuestos de azufre orgánico a partir de múltiples corrientes de gas residual de refinería que contienen al menos olefinas y compuestos de azufre que incluyen H₂S y compuestos de azufre orgánico, en donde una primera corriente de alimentación de gas residual contiene una alta concentración de olefinas y una segunda corriente de alimentación de gas residual contiene una baja concentración de olefinas, comprendiendo el procedimiento:

- 25 a) alimentar la primera corriente de alimentación a un absorbedor de amina para eliminar al menos parte del H₂S para producir una primera corriente reducida en H₂S; b) alimentar la segunda corriente de alimentación a un absorbedor de amina para eliminar al menos parte del H₂S para producir una segunda corriente reducida en H₂S;
- c) dividir la primera corriente reducida en H₂S en una primera corriente dividida y una segunda corriente dividida;
- 30 d) alimentar la primera corriente dividida en un reactor catalítico a una temperatura de entre 340°C y 450°C para convertir la mayoría de los compuestos de azufre orgánico a H₂S a la presión empleada y eliminar una primera corriente reducida en azufre orgánico caliente del reactor catalítico;
- e) combinar la segunda corriente dividida y la segunda corriente reducida en H₂S en donde estas corrientes se mezclan en cantidades tales que la corriente combinada resultante se alimenta en un hidrotrotador y mantiene la temperatura del hidrotrotador a entre 340°C y 450°C a la presión empleada y convertir los compuestos de azufre orgánico en H₂S;
- 35 f) eliminar una segunda corriente reducida en azufre orgánico del hidrotrotador;
- g) combinar la primera corriente reducida en azufre orgánico y la segunda corriente reducida en azufre orgánico para formar una corriente reducida en azufre orgánico combinada;
- h) enfriar la corriente reducida en azufre orgánico combinada; y
- 40 i) alimentar la corriente reducida en azufre orgánico combinada enfriada a un sistema de eliminación de azufre con amina para eliminar el H₂S y producir una corriente de gas producto.

Breve descripción de los dibujos

Para un entendimiento más completo de la presente invención y las ventajas de la misma, debe hacerse referencia a la siguiente Descripción Detallada tomada en conjunto con los dibujos que la acompañan en que:

45 La Figura 1 es un esquema que ilustra una realización de la invención.

La Figura 2 es un esquema que ilustra otra realización de la invención.

Descripción detallada de la invención

El procedimiento y el sistema de la presente invención se dirigen al uso flexible y eficaz de corrientes ROG que contienen olefina. Las corrientes ROG vienen de múltiples fuentes tales como de unidades de craqueo catalítico fluidizado (FCC), unidades de hidrocrqueo y unidades de coqueo retardado, y contienen tipos y concentraciones variables de compuestos de azufre. Estos compuestos de azufre, que incluyen diversos compuestos de azufre orgánico como se describe posteriormente, deben eliminarse antes de o bien el procesado adicional de la corriente ROG o el uso de la corriente ROG como un gas combustible.

Las corrientes ROG que vienen de diversos procedimientos de refinería pueden combinarse en una única corriente ROG o pueden segregarse entre las que contienen altas concentraciones de olefina y aquellas que contienen bajas concentraciones de olefinas. En la mayoría de las refinerías, las corrientes ROG tendrán de forma natural altas o bajas concentraciones de olefinas en base a su fuente. La concentración de olefina determinará el procedimiento óptimo de eliminación de azufre y o bien una única corriente o dos corrientes con concentraciones variables de olefina pueden procesarse de forma simultánea. Como se usa en este documento, las corrientes ROG “que tienen bajas concentraciones de olefinas” tienen concentraciones de olefinas de 3% o menos por volumen y aquellas “que tienen unas altas concentraciones de olefinas” tienen concentraciones de olefinas de 5% o más por volumen. Son posibles pequeñas variaciones en estas concentraciones en base a la composición final de las corrientes de gas residual como se entiende. Las corrientes ROG que tiene un intervalo medio de olefinas, tal como aproximadamente 4% en volumen, pueden tratarse normalmente con técnicas de hidrotatamiento convencional aunque debido a las bajas presiones la velocidad espacial del hidrotatador convencional puede ser menor que 1000 hr⁻¹. De acuerdo con el presente procedimiento, los compuestos de azufre pueden eliminarse de forma efectiva de todas las corrientes ROG típicas sin inversión de capital o modificación del procedimiento significativas mediante la integración en el sistema de eliminación de azufre de refinería existente y posterior sistema de eliminación de azufre Claus. Después de la eliminación, la corriente reducida en azufre puede usarse como un gas combustible o usarse como una corriente de gas de alimentación en procesado adicional. Cuando se usa como un gas combustible, las refinerías pueden alcanzar emisiones de óxido de azufre aceptables.

El presente procedimiento se integra en sistemas de eliminación de azufre convencionales usados en refinerías del tipo que usan absorbedores de azufre. Dichos sistemas son típicamente sistemas de eliminación de azufre con amina que usan disoluciones acuosas de aminas con las aminas usadas más comúnmente que son alcanolaminas, monoetanolamina, dietanolamina y metildietanolamina. Un procedimiento típico de tratamiento de gas de amina incluye uno o más absorbedores, regenerador(es) y equipo de procedimiento accesorio. En el absorbedor, la disolución de amina que fluye hacia abajo absorbe H₂S y CO₂ del gas que contiene azufre que fluye hacia arriba (gas amargo) para producir una corriente de gas dulcificada (es decir, una corriente reducida en H₂S) como un gas producto y una disolución de amina “rica” en los gases ácidos absorbidos. La disolución de amina rica resultante se envía entonces al regenerador (generalmente un separador con un evaporador) para producir disolución de amina regenerada o “pobre” que se recicla para reutilizar en el absorbedor. El producto gaseoso dividido por la parte superior procedente del regenerador es una corriente concentrada de H₂S y CO₂. Esta corriente de gas dividida rica en H₂S se envía típicamente a un procedimiento de eliminación de azufre Claus convencional para convertir el H₂S en azufre elemental. En algunas plantas, más de una unidad absorbedora de amina compartiría una unidad de regenerador común. El sistema de tratamiento de amina se muestra en la Figura 1 en la caja punteada y no se considera individualmente parte de esta invención.

Como se usa en este documento, el término “compuestos de azufre orgánico” pretende incluir moléculas y especies de azufre orgánico sencillas, complejas y cíclicas, en donde un átomo central de azufre se une directamente a uno o más átomos de carbono. Ejemplos de dichos compuestos incluyen aunque no están limitados a, ácidos organosulfurados, (tal como ácidos sulfónico, sulfínico y sulfénico) y compuestos de azufre orgánico no ácidos (tales como sulfuros, sulfóxidos y sulfonas). Muchos de los compuestos de azufre encontrados típicamente en los gases de proceso de refinerías se conocen por nomenclaturas más comunes tales como sulfuros, sulfitos, tiosulfitos, tiofinas, mercaptanos, disulfuros y sulfuros de dialquilo. Son estos compuestos de azufre orgánico los que hacen los procedimientos de eliminación de azufre convencionales menos eficaces.

Según esta invención, las corrientes ROG se tratan mediante la combinación apropiada y el uso de un reactor catalítico y un reactor de hidrotatamiento convencional para convertir los compuestos de azufre orgánico en las corrientes en H₂S. El reactor catalítico usado en esta invención se describe en las Patentes de Estados Unidos 7.547.422 y 7.037.485 y ofrece operación en modo dual (hidrogenación y oxidación) usando el mismo catalizador e integración del calor eficiente. El reactor catalítico que opera a velocidades espaciales de más que 10.000 hr⁻¹, preferiblemente mayores que 50.000 hr⁻¹, y puede usarse con o sin una unidad de hidrotatamiento convencional para convertir los compuestos de azufre orgánico a H₂S. El reactor catalítico usado en este documento puede operar en un modo dual o bien en modo hidrogenación sin oxígeno o en modo oxidación con oxígeno.

El reactor catalítico emplea catalizadores conocidos que contienen uno o más metales del grupo VIII, preferiblemente platino, rodio, paladio, níquel o rutenio. La estructura del catalizador es preferiblemente un monolito hecho de espuma reticulada, estructura alveolar o una hoja corrugada enrollada en configuración espiral aunque pueden emplearse otras estructuras. Gotas recubiertas de catalizador, bolitas o monolitos cerámicos en forma de espuma reticulada o estructura alveolar pueden usarse también.

Generalmente, la corriente de alimentación ROG que contiene hidrógeno se calienta primero a entre 150-250°C y después se alimenta en un sistema comunicante de un reactor catalítico y un reactor de hidrotratamiento convencional. Cuando la corriente de alimentación ROG tiene una baja concentración de olefinas, el calor generado por la reacción de conversión de olefinas a parafinas en un hidrotratador convencional no es suficiente para mantener la temperatura del reactor al intervalo necesario de 340-400°C. Para generar el calor necesario, parte de la corriente de alimentación ROG puede dirigirse al reactor catalítico donde se añade oxígeno, y opcionalmente vapor. El calor necesitado para la reacción se genera en el reactor catalítico mediante la combustión de hidrógeno con oxígeno. El gas reactivo caliente que sale del reactor catalítico puede añadirse entonces a la corriente de alimentación ROG restante y alimentarse al hidrotratador a la temperatura mayor de manera que el aumento de temperatura en el hidrotratador (debido a la conversión de olefinas) aumenta la temperatura a la salida del hidrotratador al intervalo deseado de 340-400°C. La corriente de alimentación ROG contendrá típicamente hidrógeno bien en exceso de la cantidad necesaria para las reacciones de hidrogenación de olefina, conversión de azufre y combustión de oxígeno, aunque si está presente hidrógeno insuficiente para completar esas reacciones, puede añadirse hidrógeno según se necesite. En dichas situaciones, el hidrógeno puede añadirse a partir de otra corriente que contenga hidrógeno, a partir de la producción de hidrógeno existente en el sitio si está disponible, o a partir del almacenaje. Los compuestos de azufre orgánico se convierten en H₂S a estas temperaturas del hidrotratador. La corriente de efluente (o gas producto) desde el hidrotratador se enfría a casi temperatura ambiente y se alimenta a una unidad de recuperación de azufre con amina convencional para la eliminación de H₂S.

Si la corriente de alimentación ROG contiene una alta concentración de olefinas, puede alimentarse directamente al reactor catalítico que puede operar o bien en modo hidrogenación (sin oxígeno) o en modo dual (con oxígeno) según se necesite. Si el hidrotratador se opera a temperaturas excesivamente altas tales como pueden generarse por la conversión de altas concentraciones de olefinas, el catalizador de hidrotratamiento sensible al calor se dañará o destruirá. Así, en este caso, el hidrotratador se evita. El modo de operación del reactor catalítico, hidrogenación u oxidación, dependerá de la presión de la corriente de alimentación ROG y la concentración de azufre orgánico. La hidrogenación de olefinas se favorece a mayores presiones y menores concentraciones de azufre. Si la condición de la corriente es tal que la extensión de la hidrogenación de olefinas no genera suficiente calor para alcanzar al menos 340°C a la salida del reactor, puede añadirse oxígeno para realizar la combustión con hidrógeno y suministrar calor adicional para encontrar las necesidades de temperatura. La adición de oxígeno se controla de manera que la temperatura de salida del reactor se mantiene a 340°C -400°C. El hidrógeno está presente en exceso para asegurar que la conversión del oxígeno está esencialmente completa. El hidrógeno está presente preferiblemente en la corriente de alimentación ROG en una relación molar de hidrógeno a olefina de más que 0,5 y, más preferiblemente, más que 1. Generalmente, si la presión de la corriente de alimentación ROG es mayor que 10 bar (1000 kPa), y más preferiblemente más que 15 bar (1500 kPa), el reactor catalítico operará en modo de hidrogenación. Si la presión de la corriente de alimentación ROG es menor que 10 bar (1000 kPa), el reactor catalítico operará con alguna adición de oxígeno. La adición de oxígeno se usa para proporcionar calor suplementario por reacción de oxígeno con hidrógeno. La cantidad de oxígeno añadido dependerá de la extensión de la reacción de hidrogenación deseada y se controlará de manera que la temperatura de salida del reactor se mantiene entre aproximadamente 340°C - 450°C. La mayoría de los compuestos de azufre orgánico en la corriente de alimentación ROG se convierten en H₂S y cualquier modo de operación usando así de forma eficaz la energía calorífica de la alimentación y reduciendo el riesgo de daño del catalizador. La corriente de efluente que abandona el reactor catalítico se enfría de nuevo a casi temperatura ambiente y se alimenta a una unidad de recuperación de azufre con amina convencional para la eliminación de H₂S como se describe anteriormente.

El procedimiento de esta invención se entiende mejor por referencia a las Figuras. Las Figuras 1-2 ilustran el flujo del procedimiento básico de dos realizaciones de la presente invención. Mientras se muestran todos los aspectos esenciales del procedimiento, aspectos o características no esenciales adicionales pueden estar presentes como se entiende y es fácilmente evidente para un experto en la técnica. Los detalles del sistema de tratamiento de amina convencional no se describen ya que se conocen bien por un experto en la técnica.

Ahora refiriéndose a la Figura 1, un procedimiento de eliminación de azufre de una realización de esta invención se describe para situaciones donde hay una única corriente de alimentación ROG que contiene olefina. En esta realización, la corriente ROG puede o bien venir directamente de uno de los procedimientos de refinado o puede recogerse de múltiples procedimientos y alimentarse como una corriente recogida. Cuando los compuestos de azufre orgánico tal como mercaptanos, tiofenos y disulfuros, están presentes en combinación con H₂S, la corriente de alimentación ROG (3) se alimenta al absorbedor (12) del sistema de eliminación de azufre con amina (en adelante "tratador de amina") que reduce la concentración de H₂S a menos que aproximadamente 50 ppm, preferiblemente menos que 30 ppm, en la corriente reducida en H₂S de salida (5). El absorbedor (12) puede ya estar asociado con o integrado en el tratador de amina, aunque será típicamente una unidad separada añadida con propósitos de conducción del procedimiento inventivo. Como la mayoría de compuestos de azufre orgánico no pueden eliminarse esencialmente en el tratador de amina y pueden permanecer en cantidades de más que 50 ppm (y en cantidades tan altas como varios cientos de ppm), se necesita procesado adicional.

La corriente reducida en H₂S (5) que abandona el absorbedor (12) y que continúa teniendo altas concentraciones de compuestos de azufre orgánico, se precalienta primero en el recuperador (11) u otro intercambiador de calor adecuado, y entonces se divide en dos corrientes mostradas como corrientes (15 y 6). La primera corriente dividida

(15) se envía al reactor catalítico (2) y la segunda corriente dividida (6) se envía al hidrotrotador (4). Una cantidad suficiente de oxígeno se introduce en la primera corriente dividida (15) a través del conducto (16) antes de pasar al reactor catalítico (2) para operar el reactor en el modo oxidación y para proporcionar el calor necesario para la reacción de conversión. Opcionalmente, la primera corriente dividida (15) puede precalentarse en un calentador de arranque convencional (14) para calentarse durante el arranque. El flujo de oxígeno a través del conducto (16) y la primera corriente dividida (15) se ajustan para proporcionar suficiente reacción con el hidrógeno presente en la corriente de alimentación ROG (3) para producir agua y calor para elevar la temperatura en el reactor catalítico (2) y de la corriente de efluente (7) que abandona el reactor catalítico (2) a entre aproximadamente 340°C – 450°C. Manteniendo la temperatura de reacción de la corriente de efluente (7) por encima de 340°C, la mayoría de los compuestos de azufre orgánico, típicamente más que 60%, y preferiblemente más que 70%, se convierten a H₂S.

La corriente de efluente (7) que sale del reactor catalítico (2) se mezcla entonces con la segunda corriente dividida (6) y se alimenta a través del conducto (67) al hidrotrotador (4). La mezcla de la corriente de efluente caliente (7) que sale del reactor catalítico (2) y la segunda corriente dividida más fría (6) da por resultado una corriente combinada precalentada (67) con temperatura suficientemente alta para que el hidrotrotador (4) pueda convertir los compuestos de azufre orgánico a H₂S, incluso con la baja concentración de olefina presente. La temperatura de la corriente combinada (67) se controla para estar entre 200°C y 350°C, más preferiblemente entre 225°C y 275°C mediante el volumen de gas de la segunda corriente dividida (6) añadida a la corriente de efluente (7). Dependiendo de la concentración de olefina de la corriente de alimentación ROG (3), el volumen de gas procedente de la primera corriente dividida (15), el volumen de gas procedente de la segunda corriente dividida (6), y el volumen de oxígeno añadido a la primera corriente dividida (15) puede ajustarse para mantener el intervalo de temperatura deseada a la entrada del hidrotrotador (4). Esto puede determinarse por un experto en la técnica monitorizando las temperaturas de los diversos vapores o puede automatizarse usando procesadores y medios de actuación por valor. La corriente de efluente hidrotrotada (9) sale del hidrotrotador (4) a 340 - 400°C, se enfría por intercambio de calor con la corriente reducida en H₂S (5) a través del recuperador (11), se manda a través del conducto (18) al enfriador (19) y al absorbedor (8) del tratador de amina para eliminar H₂S. La corriente producto de hidrocarburo (20) tendrá un bajo nivel de azufre restante, preferiblemente por debajo de 20 ppm de compuestos de azufre. El absorbedor (8) está típicamente ya presente en el tratador de amina existente. Puede hacerse un procesado adicional a esta corriente si se desea para eliminar azufre con un adsorbente de azufre sólido tal como óxido de zinc, óxido de hierro, carbón activo o tratamiento cáustico o cualquier otra técnica de eliminación de azufre de pulido para reducir adicionalmente los niveles de azufre usando sistemas convencionales.

De nuevo en referencia a la Figura 1, una operación alternativa se muestra para situaciones en que la corriente de alimentación ROG contiene una alta concentración de olefinas y se proporciona al procedimiento de eliminación de azufre a presiones o bien altas o bajas. Para el propósito de esta invención, las altas presiones son 10 bar (1000 kPa) o mayores y las bajas presiones son menores que 10 bar (1000 kPa). En esta realización, el hidrotrotador (4) puede evitarse mediante válvulas de cierre (13) y (68) y válvula de apertura (10). De esta manera, la corriente de alimentación ROG que contiene olefina (3) puede procesarse sin el hidrotrotador convencional (4) con la corriente de efluente (7) saliendo del reactor catalítico (2) y evitando el hidrotrotador (4) a través del valor de circunvalación (10) como se muestra. Esta realización se muestra en un modo de circunvalación con válvulas de circunvalación presentes para facilitar la explicación, aunque puede emplearse como un sistema de eliminación de azufre independiente en donde el hidrotrotador (4) y los valores de circunvalación (13, 68 y 10) se excluyen del procedimiento.

La corriente de alimentación ROG (3) que contiene una alta concentración de olefina además de un alto contenido en H₂S se proporciona al absorbedor (12) a una baja presión, tal como menos que 10 bar (1000 kPa), y se trata por el absorbedor (12) para reducir el contenido de H₂S, preferiblemente a menos que 20 ppm. La corriente reducida de H₂S (5), abandona el adsorbedor (12) con un alto contenido de olefina, y pasa al reactor catalítico (2) a través de un conducto (15) que no está dividido (estando cerrada la válvula 13) y donde se mezcla con oxígeno enviado desde el conducto (16). Opcionalmente la corriente reducida en H₂S (5) puede precalentarse mediante un calentador (14) como se describe anteriormente. El oxígeno procedente del conducto (16) reaccionará con el hidrógeno presente para producir agua y calor elevando así la temperatura de la corriente de efluente (7) que sale del reactor catalítico (2) a entre 250°C y 450°C, preferiblemente entre 300°C y 400°C. Alternativamente, cuando la presión de la corriente RGP (3) es alta, 10 bar (1000 kPa) o más y preferiblemente por encima de 15 bar (1500 kPa), el reactor catalítico (2) puede operar solamente en modo hidrogenación sin adición de oxígeno (parándose el flujo de oxígeno en dicha situación). El calor necesario se proporcionará en esta situación mediante la hidrogenación de olefinas contenidas en la corriente (15). La mayoría de los compuestos de azufre orgánico en la corriente de alimentación ROG (3), más del 60% y preferiblemente 70%, convertirá el H₂S de las reacciones de oxidación y/o hidrogenación con tal que la temperatura de la corriente de efluente (7) permanezca por encima de 300°C. La corriente de efluente (7) evita el hidrotrotador (4) a través de la válvula de circunvalación (10), se enfría por precalentamiento con corriente reducida en H₂S (5) que sale del absorbedor (12) a través del recuperador (11) y se envía a través del conducto (18) al enfriador (19) para llevar la corriente de gas a casi temperatura ambiente antes de enviarse al absorbedor (8) del tratador de amina. De nuevo, el tratador de amina (8) elimina H₂S a niveles bajos, tal como por debajo de 20 ppm de compuestos de azufre.

En otra realización de esta invención, dos corrientes ROG se procesan para la eliminación de azufre. Estas corrientes de alimentación ROG se reciben ya ambas de forma separada en la refinería o pueden segregarse en dos corrientes de alimentación ROG. Una de las corrientes contendrá altas concentraciones de olefinas (5% o más en volumen) y una corriente contendrá bajas concentraciones de olefinas (3% o menos en volumen).

5 En referencia ahora a la Figura 2, una primera corriente de alimentación ROG que contiene una alta concentración de olefina (40) se envía a través del absorbedor de amina (50), sale como una primera corriente reducida en H₂S (21) y se divide en una primera corriente dividida (22) y una segunda corriente dividida (24). Una segunda corriente de alimentación ROG que contiene una baja concentración de olefina (42) se envía a través del absorbedor de amina (52) y sale como una segunda corriente reducida en H₂S (28). La segunda corriente reducida en H₂S (28) se une a la segunda corriente dividida (24) para formar la primera corriente combinada (31) que se envía a través del recuperador (27) y al hidrotatador (40). El hidrotatador (40) convierte los compuestos de azufre orgánico en la primera corriente combinada (31) a H₂S e hidrogena las olefinas contenidas en la primera corriente combinada (31) para proporcionar el calor necesario para la reacción de conversión. La primera corriente dividida (22) se mezcla opcionalmente con oxígeno alimentado a través del conducto (25) y se envía al reactor catalítico (30) para convertir los compuestos de azufre orgánico a H₂S. Si la presión y la concentración de azufre de la segunda corriente dividida (22) es tal que las olefinas se hidrogenan para elevar la temperatura del reactor a por encima de 340°C, no se añade oxígeno y el flujo de oxígeno se para. Si las reacciones de hidrogenación no son suficientes para elevar la temperatura por encima de 340°C, entonces se añade oxígeno que reaccionará con el hidrógeno presente para producir calor adicional para elevar la temperatura a 340-400°C. Generalmente, por encima de 10 bar (1000 kPa) o más y preferiblemente por encima de 15 bar (1500 kPa), el reactor catalítico (30) puede operar en el modo hidrogenación sin adición de oxígeno y no se introduce oxígeno en la segunda corriente dividida (22). En este caso, el calor necesario para sostener la reacción se proporciona por la hidrogenación de olefinas.

El gas reducido de azufre orgánico que sale del reactor catalítico (30) y del hidrotatador (40) que sale a través de los conductos (26) y (29), respectivamente, se combinan para formar una segunda corriente combinada (32) y se enfría por precalentamiento con una segunda corriente de alimentación ROG reducida en H₂S (31) a través del recuperador (27). La corriente de producto enfriada (33) se envía al tratador de amina (54) para la eliminación de H₂S para proporcionar una corriente de hidrocarburo con baja concentración de azufre, tal como por debajo de 20 ppm. Variando los volúmenes de mezcla y relación de flujo de la primera corriente dividida (24) que tiene una alta concentración de olefina y la segunda corriente de alimentación ROG reducida en H₂S (28) que tiene una baja concentración de olefina, la concentración apropiada de olefinas en la primera corriente combinada (31) puede enviarse al hidrotatador (40) para mantener la temperatura a la ventana deseada de operación, de 340°C – 450°C. Determinar los volúmenes de mezcla se hace fácilmente por un experto en la técnica después de medir la concentración de olefina de las corrientes de alimentación ROG y considerando las necesidades del procedimiento y temperatura.

35 Otras variaciones de la presente invención incluyen el uso de sistemas de eliminación de azufre alternativos en lugar del tratador de amina.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la eliminación de compuestos de azufre que comprenden sulfuro de hidrógeno (H₂S) y compuestos de azufre orgánico de una corriente de alimentación de gas residual de refinería que contiene hidrógeno y una baja concentración de olefinas, comprendiendo el procedimiento:
- 5 a) eliminar al menos una parte del H₂S de la corriente de alimentación (3) pasando la corriente de alimentación a través de un absorbedor de amina (12) para producir una corriente reducida en H₂S (5);
- b) alimentar una primera parte (15) de la corriente reducida en H₂S en un reactor catalítico (2) con la adición de oxígeno (16) para producir una corriente de efluente caliente (7) que sale del reactor catalítico (2) a una temperatura de entre 340°C y 450°C;
- 10 c) alimentar una segunda parte (6) de la corriente reducida en H₂S en la corriente de efluente caliente (7) que sale del reactor catalítico (2) para formar una corriente combinada precalentada (67) en donde la corriente de efluente caliente (7) y la segunda parte (6) se mezclan en cantidades tales que la corriente combinada (67) se alimenta en un hidrotrotador (4) para mantener la temperatura del hidrotrotador (4) a entre 340°C y 450°C a la presión empleada;
- d) convertir una mayoría de los compuestos de azufre orgánico a sulfuro de hidrógeno en el hidrotrotador (4);
- 15 e) enfriar la corriente de gas producto (9) que sale del hidrotrotador (4); y
- f) alimentar la corriente de gas producto enfriada (18) a un sistema de eliminación de azufre con amina (8) para eliminar el H₂S y producir una corriente de producto de hidrocarburo (20).
2. El procedimiento según la reivindicación 1 en donde la corriente de alimentación de gas residual de refinería tiene una concentración de olefinas de aproximadamente 3% o menos.
- 20 3. El procedimiento según la reivindicación 1 en donde más del 60% de los compuestos de azufre orgánico se convierten a H₂S.
4. El procedimiento según la reivindicación 1 en donde el hidrógeno está presente en una relación molar hidrógeno a olefina de más que 1.
5. El procedimiento según la reivindicación 1 en donde la corriente de producto de hidrocarburo tiene compuestos de azufre por debajo de 20 ppm.
- 25 6. El procedimiento según la reivindicación 1 en donde una primera parte de la corriente reducida en H₂S está precalentada por un calentador de arranque convencional.
7. El procedimiento según la reivindicación 1 en donde la corriente de gas producto que sale del hidrotrotador se enfría a casi temperatura ambiente por intercambio de calor con la corriente reducida en H₂S a través de un intercambiador de calor.
- 30 8. Un procedimiento para la eliminación de compuestos de azufre orgánico a partir de múltiples corrientes de gas residual de refinería que contienen al menos olefinas y compuestos de azufre que incluyen H₂S y compuestos de azufre orgánico, en donde una primera corriente de alimentación de gas residual contiene una alta concentración de olefinas (40) y una segunda corriente de alimentación de gas residual contiene una baja concentración de olefinas (42), comprendiendo el procedimiento:
- 35 a) alimentar la primera corriente de alimentación (40) a un absorbedor de amina (50) para eliminar al menos parte del H₂S para producir una primera corriente reducida en H₂S (21);
- b) alimentar la segunda corriente de alimentación (42) a un absorbedor de amina (52) para eliminar al menos parte del H₂S para producir una segunda corriente reducida en H₂S (28);
- 40 c) dividir la primera corriente reducida en H₂S (21) en una primera corriente dividida (22) y una segunda corriente dividida (24);
- d) alimentar la primera corriente dividida (22) en un reactor catalítico (30) a una temperatura de entre 340°C y 450°C para convertir una mayoría de los compuestos de azufre orgánico a H₂S a la presión empleada y eliminar una primera corriente reducida en azufre orgánico caliente (26) procedente del reactor catalítico (30);
- 45 e) combinar la segunda corriente dividida (24) y la segunda corriente reducida en H₂S (28), en donde estas corrientes se mezclan en cantidades tales que la corriente combinada resultante se alimenta a un hidrotrotador (40) y mantiene la temperatura del hidrotrotador (40) a entre 340°C y 450°C a la presión empleada y convertir los compuestos de azufre orgánico en H₂S;
- f) eliminar una segunda corriente reducida de azufre orgánico (29) del hidrotrotador (40);

- g) combinar la primera corriente reducida en azufre orgánico (26) y la segunda corriente reducida en azufre orgánico (29) para formar una corriente reducida en azufre orgánico combinada (32);
- h) enfriar la corriente reducida en azufre orgánico combinada (32); y
- 5 i) alimentar la corriente reducida en azufre orgánico combinada enfriada a un sistema de eliminación de azufre con amina (54) para eliminar el H₂S y producir una corriente de gas producto.
9. El procedimiento según la reivindicación 8 en donde la corriente de gas residual de refinería contiene hidrógeno, hidrocarburos saturados e insaturados y óxidos de carbono y la relación molar de hidrógeno a hidrocarburos insaturados es mayor que 0,5.
- 10 10. El procedimiento según la reivindicación 8 en donde la primera corriente dividida tiene una presión de 10 bar (1000 kPa) o más y el reactor catalítico opera sin la adición de oxígeno.
11. El procedimiento según la reivindicación 8 en donde la primera corriente dividida tiene una presión de menos que 10 bar (1000 kPa) y una cantidad suficiente de oxígeno se introduce en el reactor catalítico para mantener la temperatura entre 340°C y 450°C.
12. El procedimiento según la reivindicación 11 en donde se introduce vapor en el reactor catalítico.
- 15 13. El procedimiento según la reivindicación 8 en donde los compuestos de azufre orgánico incluyen uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en sulfuros, sulfitos, tiosulfitos, tiofenos, mercaptanos, disulfuros y sulfuros de dialquilo.
- 20 14. El procedimiento según la reivindicación 8 en donde la primera corriente de alimentación de gas residual contiene una concentración de olefinas de 5% o más y una segunda corriente de alimentación de gas residual contiene una concentración de olefinas de 3% o menos.

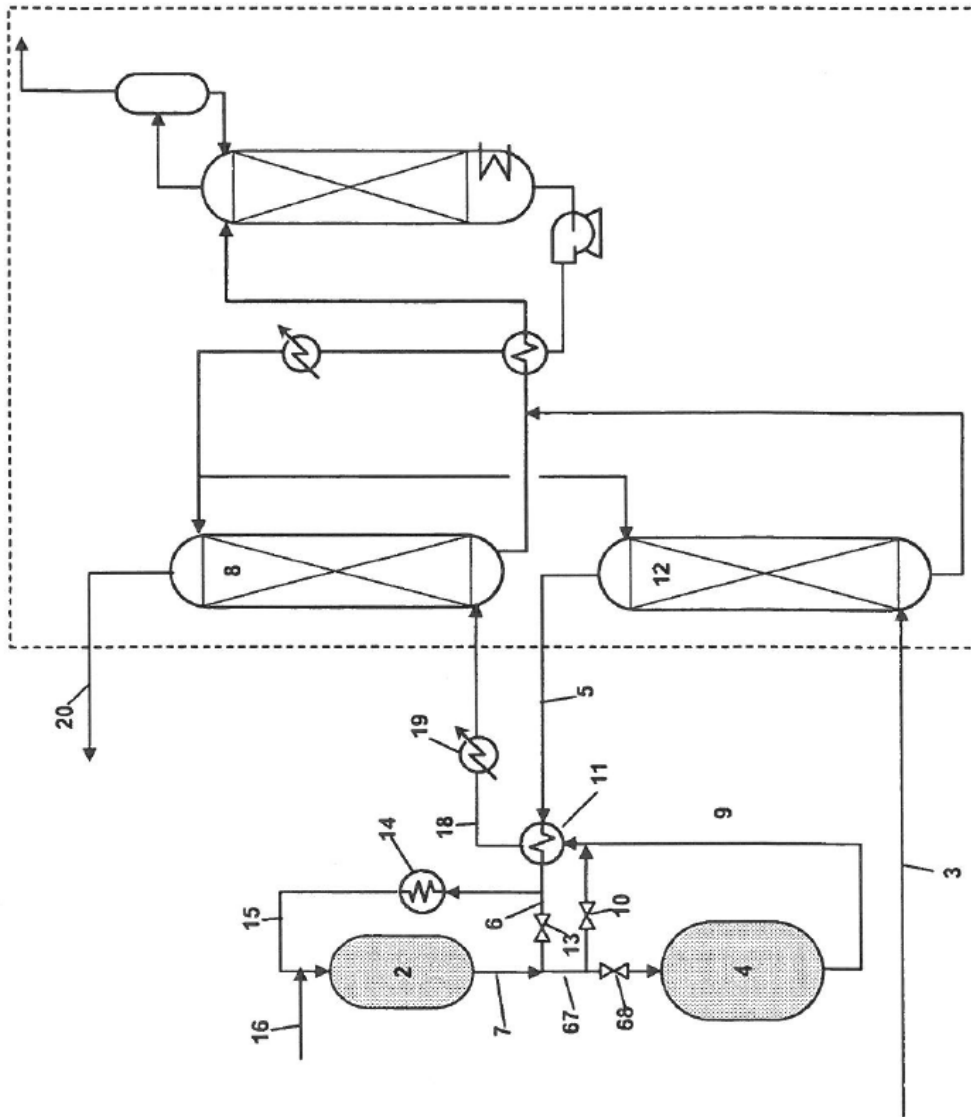


FIG. 1

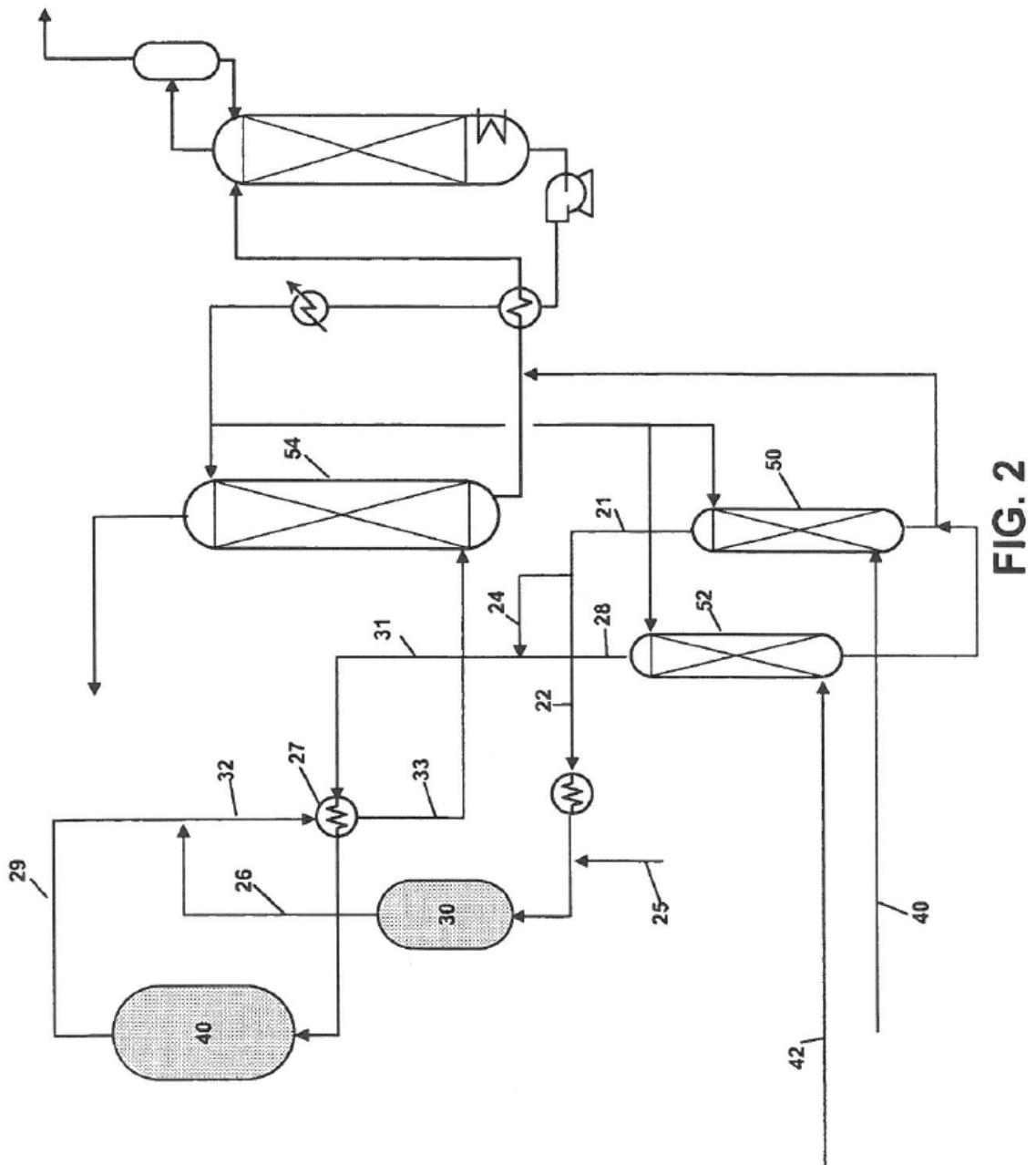


FIG. 2