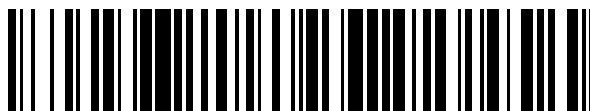


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 455**

51 Int. Cl.:

C10G 70/02 (2006.01)

C01B 3/34 (2006.01)

C10G 65/02 (2006.01)

C10G 69/02 (2006.01)

C10G 70/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.07.2010 PCT/US2010/042273**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.02.2011 WO11016970**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2010 E 10737168 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2017 EP 2462205**

54 Título: **Método para producir una corriente que contiene hidrocarburos para uso como alimentación a una planta de hidrógeno que tiene un reformador de metano con vapor de agua**

30 Prioridad:

04.08.2009 US 535051

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

20.10.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RAYBOLD, TROY M.;
DRNEVICH, RAYMOND FRANCIS y
PAPAVASSILIOU, VASILIS**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 638 455 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

Método para producir una corriente que contiene hidrocarburos para uso como alimentación a una planta de hidrógeno que tiene un reformador de metano con vapor de agua

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un método para tratar una corriente que contiene hidrocarburos no tratada para producir una alimentación a un reformador de metano con vapor de una planta de hidrógeno en la que las cantidades de olefinas y de especies de azufre orgánico dentro de la corriente disminuyen con el uso de un catalizador tolerante al azufre apto para provocar reacciones de hidrogenación y oxidación. Más particularmente, la presente invención se refiere a dicho método en el que un hidrotrotador que tiene un catalizador capaz de provocar únicamente reacciones de hidrogenación está situado aguas abajo de un reactor que contiene el catalizador tolerante al azufre para hidrogenar el remanente de olefina y de las especies de azufre orgánico del reactor.

Antecedentes de la invención

- 15 El hidrógeno tiene muchos usos industriales que incluyen el procesamiento del petróleo crudo que contiene azufre dentro de las refinerías para producir productos derivados del petróleo. El hidrógeno, en sí mismo, ha sido considerado más recientemente como un posible sustituto de los combustibles de petróleo que se utilizan actualmente en los vehículos.

- 20 El hidrógeno se produce comúnmente dentro de las plantas del hidrógeno que tienen un reformador de metano con vapor. Típicamente, el gas natural se precalienta e introduce en un hidrotrotador que contiene un catalizador para reducir las especies de azufre orgánico en sulfuro de hidrógeno y en una cantidad limitada de olefinas hidrogenadas en hidrocarburos saturados. La alimentación tratada resultante se combina con vapor sobrecalentado para producir una corriente de reactante alimentada al reformador de metano con vapor. Como es bien conocido en la técnica, la presencia de compuestos que contienen azufre y un alto contenido de olefina dentro de dicha corriente de reactante desactivará el catalizador reformador dentro del reformador de metano con vapor. Los niveles permitidos de compuestos que contienen azufre y olefinas dentro de una corriente de reactante son comúnmente inferiores a aproximadamente 0,1 ppmv e inferiores a 0,5 por ciento en volumen, respectivamente, en base seca.

- 30 A continuación, la corriente de alimentación de reactante se calienta y alimenta a tubos de reformador situados dentro de una sección de horno del reformador de metano con vapor. Los quemadores que combustionan en la sección de horno proporcionan el calor necesario para soportar la reacción reformadora endotérmica dentro de los tubos del reformador llenos de catalizador. El gas de combustión procedente de la sección de horno se envía luego a una sección convectiva del reformador para precalentar la corriente de reactante, calentar el agua de alimentación de la caldera (AAC) y generar el vapor sobrecalentado a través del intercambio de calor indirecto que ocurre dentro de los intercambiadores de calor situados dentro de la sección convectiva. Un producto reformado descargado de los tubos reformantes y que contiene hidrógeno, monóxido de carbono, vapor de agua, dióxido de carbono y metano se enfría luego y se procesa dentro de uno o más reactores de desplazamiento de gas de agua en los que el vapor reacciona con el monóxido de carbono para aumentar concentración de hidrógeno en el producto reformado. El hidrógeno producto se produce a continuación enfriando la corriente rica en hidrógeno procedente del reactor o reactores de desplazamiento de gas de agua y separando luego el hidrógeno en una unidad de adsorción por oscilación de presión. El gas de cola resultante se utiliza, al menos en parte, como parte del combustible para los quemadores en la sección de horno del reformador de metano con vapor.

- 40 En las refinerías se produce una variedad de corrientes de gas residual procedentes de procesos tales como craqueo catalítico fluidico, coquización, reformación catalítica e hidrocrqueo. Estas corrientes tienen un contenido de hidrocarburos y de hidrógeno suficientemente alto que potencialmente podrían ser reformadas para producir una corriente de gas de síntesis dentro del reformador de metano con vapor. El problema con el uso de tales corrientes es que tienen un contenido de especies de azufre orgánico y un contenido de olefina demasiado altos para ser utilizadas directamente dentro de una planta de hidrógeno al pasar por un hidrotrotador convencional. Aunque las plantas de hidrógeno han sido diseñadas con hidrotrotadores aptos para procesar olefinas, estos hidrotrotadores como resultado pueden requerir compresores de reciclado y se vuelven mucho más grandes en volumen y más difíciles de operar de una manera fiable.

- 50 Con el fin de superar tales limitaciones, la patente de EE.UU. nº 7.037.485 incorpora un reactor que utiliza un catalizador que es capaz de provocar tanto reacciones de hidrogenación como de oxidación. El reactor descrito en esta patente está diseñado para procesar corrientes de gas residual sin un hidrotrotador mediante la hidrogenación de las olefinas en parafinas y reducir el contenido de especies de azufre orgánico en sulfuro de hidrógeno. Alternativamente, se puede introducir vapor y oxígeno en el reactor para producir hidrocarburos saturados, metano, monóxido de carbono e hidrógeno para aumentar la producción de hidrógeno de la planta de hidrógeno. La limitación del uso de dicho reactor es que debe funcionar a una velocidad espacial suficientemente baja para asegurar que su producto, ya sea solo o después de haber sido mezclado con una corriente de gas natural desulfurada, no contenga más de 0,1 ppmv de azufre total (especies de azufre orgánico y sulfuro de hidrógeno) y menos de 0,5 por ciento en moles de olefinas, en base seca. Con el fin de abordar esta limitación, el flujo de la

corriente de gas residual a tratar debe limitarse adecuadamente o el reactor debe tener un tamaño suficiente para producir una concentración total lo suficientemente baja de azufre y olefinas en la alimentación al reformador de metano con vapor.

- 5 Como se analizará, la presente invención proporciona un método que utiliza un catalizador tolerante al azufre, tal como el descrito anteriormente, que entre otras ventajas, permite que las operaciones se realicen a velocidades espaciales más altas y por lo tanto, permite que el reactor sea más compacto y menos costoso y/o capaz de adoptar velocidades de flujo más altas de las corrientes que contienen hidrocarburos a tratar.

Sumario de la invención

10 La presente invención, en un aspecto, proporciona un método para producir una corriente que contiene hidrocarburos tratada para su uso como una alimentación a un reformador de metano con vapor de una planta de hidrógeno. De acuerdo con dicho método, una corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada de composición variable que comprende hidrocarburos que contienen dos o más átomos de carbono, que incluyen olefinas, especies de azufre orgánico e hidrógeno, se pone en contacto con un catalizador tolerante al azufre presente en una etapa de reacción y capaz de provocar ambas reacciones de hidrogenación y de oxidación. Parte de las olefinas se convierte en hidrocarburos saturados y parte de las especies de azufre se convierte en sulfuro de hidrógeno dentro de la etapa de reacción, produciendo de este modo una primera corriente intermedia. La primera corriente intermedia se produce a través de reacciones de hidrogenación provocadas por el catalizador o introduciendo suficiente oxígeno y vapor de agua en la etapa de reacción de manera que las reacciones de oxidación son provocadas por el catalizador dando lugar a hidrocarburos saturados, metano, hidrógeno y monóxido de carbono adicionales producidos a partir de los hidrocarburos presentes en la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada.

Al menos la primera corriente intermedia se introduce en un hidrotrotador que tiene otro catalizador que es capaz de provocar únicamente reacciones de hidrogenación y se produce de este modo una segunda corriente intermedia que tiene una mayor cantidad de sulfuro de hidrógeno que la de la primera corriente intermedia y menores cantidades de olefinas y especies de azufre orgánico que la de la primera corriente intermedia sometiendo el remanente de olefina y especies de azufre orgánico de la primera corriente intermedia a reacciones de hidrogenación. El sulfuro de hidrógeno se adsorbe de la segunda corriente intermedia, produciendo de este modo la corriente que contiene hidrocarburos tratada.

La corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada puede ser un gas residual de refinería (GRR) y puede comprimirse a una presión mayor que la corriente de gas natural precalentada producida en la planta de hidrógeno. La primera corriente intermedia se combina con la corriente de gas natural precalentada para producir una corriente combinada que contiene entre aproximadamente 0,5 por ciento en moles y 6 por ciento en moles en volumen de olefinas en base seca y menos de aproximadamente 25 ppm en volumen de azufre total en base seca. A este respecto, la expresión "azufre total", tal como se utiliza en la presente memoria y en las reivindicaciones, significa tanto especies de azufre orgánico como sulfuro de hidrógeno. La corriente combinada se introduce en el hidrotrotador, produciendo por lo tanto la segunda corriente intermedia que no tiene más de aproximadamente 0,5 por ciento en moles de las olefinas en base seca y no más de aproximadamente 0,1 ppm en volumen del azufre total en base seca.

La primera corriente intermedia puede pasar por una caldera para generar vapor de agua saturado para la planta de hidrógeno y se enfría de este modo a una temperatura entre aproximadamente 260°C y aproximadamente 480°C antes de combinarse con la corriente de gas natural precalentada. Antes de que la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada se introduzca en la etapa de reacción, la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada, después de la compresión: se precalienta a una temperatura de aproximadamente 230°C mediante intercambio indirecto de calor con vapor generado en la planta de hidrógeno; se precalienta en un precalentador de alimentación mediante intercambio de calor indirecto con una corriente de gas de síntesis producida en la planta de hidrógeno a una temperatura entre aproximadamente 260°C y aproximadamente 400°C; y después, se somete a una etapa de pretratamiento configurada para eliminar el sulfuro de hidrógeno entrante procedente de la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada.

Antes y/o después de comprimir la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada, la corriente puede pasar a un tambor de separación para separar los líquidos libres presentes en la corriente que contiene hidrocarburos y producir de este modo una corriente de condensado. Antes o después de comprimir la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada, los compuestos que contienen azufre se pueden retirar de la misma en una etapa de eliminación de azufre en masa.

Se usa un aparato para producir una corriente que contiene hidrocarburos tratada para su uso como una alimentación para un reformador de metano con vapor de una planta de hidrógeno. El aparato comprende un reactor configurado para recibir una corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada de composición variable que comprende hidrocarburos que contienen dos o más átomos de carbono que incluyen olefinas, especies de azufre orgánico e hidrógeno. El reactor contiene un catalizador tolerante al azufre capaz de provocar ambas reacciones de hidrogenación y de oxidación presentes en el reactor. El reactor está configurado para convertir parte

de las olefinas en hidrocarburos saturados y al menos parte de las especies de azufre en sulfuro de hidrógeno, produciendo por lo tanto una primera corriente intermedia, a través de modos selectivos de funcionamiento. En un modo de hidrogenación, las reacciones de hidrogenación son provocadas por el catalizador o en un modo de pre-reformación, el vapor de agua y el oxígeno son recibidos dentro del reactor, las reacciones de oxidación son provocadas por el catalizador dando como resultado los hidrocarburos saturados, metano, hidrógeno y monóxido de carbono adicionales producidos a partir de hidrocarburos presentes en la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada.

Se proporciona un hidrotrotador en comunicación de flujo con el reactor para recibir al menos la primera corriente intermedia y para producir una segunda corriente intermedia que tiene una mayor cantidad de sulfuro de hidrógeno que la primera corriente intermedia y menores cantidades de las olefinas y las especies de azufre orgánico que la primera corriente intermedia a través de la hidrogenación del remanente de olefina y la conversión del remanente de especies de azufre orgánico en la primera corriente intermedia con el uso de otro catalizador capaz de provocar solamente las reacciones de hidrogenación. Se proporciona un lecho de óxido de cinc asociado con la planta de hidrógeno y conectado al hidrotrotador para adsorber el contenido incrementado de sulfuro de hidrógeno en la segunda corriente intermedia, produciendo de este modo la corriente que contiene hidrocarburos tratada.

Se puede proporcionar un conjunto mezclador en comunicación de flujo con el reactor y con conductos que suministran el vapor de agua, el oxígeno y la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos de tal manera que una mezcla que contiene la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos, el vapor de agua y el oxígeno es recibida en el reactor y se pone en contacto con el catalizador. Las válvulas de control están en comunicación de flujo con los conductos que suministran el vapor de agua y el oxígeno al mezclador. Las válvulas de control están configuradas para ser colocadas en posiciones abiertas para permitir que el oxígeno y el vapor de agua sean recibidos dentro del reactor durante el modo de operación de pre-reformación.

Se puede proporcionar un compresor para comprimir la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada a una presión mayor que una corriente de gas natural precalentada producida en la planta de hidrógeno. Una línea de gas natural está en comunicación de flujo con el hidrotrotador de manera que la primera corriente intermedia se combina con la corriente de gas natural precalentada para formar una corriente combinada y la corriente combinada se introduce en el hidrotrotador, produciendo de este modo la segunda corriente intermedia. Además, se puede colocar una caldera entre el reactor y el hidrotrotador de tal manera que la primera corriente intermedia pase a través de la caldera para generar vapor de agua saturado para la planta de hidrógeno y se enfríe de este modo antes de combinarse con la corriente de gas natural precalentada. Un precalentador está conectado al compresor para precalentar la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada a través del intercambio de calor indirecto con el vapor de agua generado en la planta de hidrógeno y un precalentador de alimentación se conecta al precalentador para precalentar adicionalmente la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada mediante intercambio de calor indirecto con una corriente de gas de síntesis producida en la planta de hidrógeno. Se sitúa una etapa de pretratamiento entre el precalentador de alimentación y el reactor, y se configura para eliminar el sulfuro de hidrógeno entrante de la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada. Además, un tambor de separación puede estar situado aguas arriba de cada etapa del compresor y recibe la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada, separando de este modo los líquidos libres presentes en la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada y producir una corriente de condensado. Una etapa de eliminación de azufre en masa se sitúa entre el tambor de separación y el compresor o corriente abajo del compresor y está configurada para eliminar compuestos que contienen azufre de la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada.

Breve descripción del dibujo

Si bien la memoria descriptiva concluye con reivindicaciones que señalan claramente el objeto que los solicitantes consideran como su invención, se cree que la invención se entenderá mejor cuando se toma en relación con la figura única anexa que ilustra un diagrama de flujo de proceso de un aparato para llevar a cabo un método de acuerdo con la presente invención.

Descripción detallada

Con referencia a la figura, se ilustra un aparato 1 para llevar a cabo un método de acuerdo con la presente invención. El aparato 1 está diseñado para ser utilizado en conexión con una planta de hidrógeno que tiene un reformador de metano con vapor, como se ha descrito anteriormente, ya sea como una instalación original o como una readaptación de una instalación existente. A este respecto, aunque el aparato 1 se muestra en relación con el tratamiento de una corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada 10 que puede ser una corriente de gas residual de refinería, otras corrientes que tienen un contenido de olefinas y un contenido de azufre suficientemente altos que podrían dañar y desactivar el catalizador reformador también se podrían tratar en el aparato 1. Por ejemplo, la presente invención tendría igual aplicabilidad en una corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada que constituye un gas residual procedente de la fabricación de acero, corrientes de residuos químicos y corrientes que contienen subproductos de gasificación. Debe tenerse en cuenta que en el caso de las corrientes de gas residual de refinería, así como de otras corrientes, podría haber algún grado de pretratamiento antes del aparato 1 por eliminación de sulfuro de hidrógeno si está presente en cantidades

apreciables.

Sin embargo, la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada 10, puede comprender una corriente de gas residual de refinería que típicamente tiene las composiciones recogidas en la tabla que se expone a continuación.

| | | Composición del gas (% fracción en moles) | | |
|---------------------|------------|---|---------------------------------------|---------------------------------|
| | | Gas residual de craqueo catalítico fluido | Gas residual de unidad de coquización | Gas residual dulce de refinería |
| Hidrogeno | % en moles | 10,8 | 26,97 | 17,2 |
| Metano | % en moles | 37,7 | 52,8 | 42,1 |
| Etileno | % en moles | 15,9 | 0,6 | 9,8 |
| Etano | % en moles | 15,5 | 8,9 | 19,55 |
| Propileno | % en moles | 2,84 | 0,9 | 3,8 |
| Propano | % en moles | 1,65 | 3,8 | 1,2 |
| Isobutano | % en moles | 0,68 | 0,5 | 0,5 |
| Butano | % en moles | 0,20 | 1,3 | 0,1 |
| 1-Buteno | % en moles | 0,15 | 0,2 | 0,1 |
| 1,3-Butadieno | % en moles | 0,01 | 0,2 | 0,19 |
| Isopentano | % en moles | 0,28 | 0,3 | 0,5 |
| Pentano | % en moles | 0,84 | 0,4 | 0,06 |
| 1-Penteno | % en moles | 0 | 0,1 | 0 |
| Hexano+ | % en moles | 0 | 0,9 | 0 |
| Nitrógeno | % en moles | 9 | 0 | 0 |
| Oxígeno | % en moles | 0,02 | 0 | 0 |
| Monóxido de carbono | % en moles | 2,15 | 2,1 | 3,3 |
| Dióxido de carbono | % en moles | 2,28 | 0,03 | 1,6 |
| Total | | 100 | 100 | 100 |

5 Sin embargo, la composición de estos gases puede variar con respecto al contenido de hidrocarburos y al contenido de las especies de azufre. Aunque no se ilustra en la tabla, el contenido de azufre de tales corrientes puede variar entre aproximadamente 5 ppmv y aproximadamente 200 ppmv en base seca y se divide típicamente entre mercaptanos, tiofenos y sulfuro de hidrógeno. Estas corrientes deben ser tratadas para disminuir las cantidades de olefinas y de compuestos de azufre de manera que el catalizador de reformación en el reformador de metano con vapor no se desactive por deposición de carbono y azufre. Como se ha indicado anteriormente, una especificación típica para una alimentación al reformador de metano con vapor es inferior a aproximadamente 0,5 por ciento en moles de olefinas en base seca y menos de aproximadamente 0,1 ppmv de azufre total (especies orgánicas y sulfuro de hidrógeno) en base seca.

10 Cuando la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada 10 es una corriente de gas residual de refinería, típicamente tendrá que ser pretratada por eliminar líquidos libres, y luego sustancias que contienen azufre. Esto se realiza introduciendo la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada 10 en un tambor de separación 12 para producir una corriente que contiene hidrocarburos no tratada saturada 14 y una corriente de condensado 16. La corriente que contiene hidrocarburos no tratada saturada 14, se introduce luego en una unidad de desulfuración en masa 18 que tiene lechos de eliminación de azufre en masa 20 y 22 que contienen un adsorbente consumible de óxido de hierro. El funcionamiento de los lechos de eliminación de azufre 20 y 22 se controla mediante las válvulas 30-35 para producir una corriente que contiene hidrocarburos no tratada baja en azufre 38. Esta operación es una operación de tipo avance-retraso en la que la corriente que contiene hidrocarburos

no tratada saturada 14 se alimenta primero al lecho de eliminación de azufre en masa 20 y después al lecho de eliminación de azufre en masa 22. A tal fin, las válvulas 30, 31 y 32 se colocan en posiciones abiertas y las válvulas 33, 34 y 35 se colocan en posiciones cerradas. El lecho de eliminación de azufre en masa 20 necesitará ser reemplazado primero, ya que está recibiendo en primer lugar la corriente que contiene hidrocarburos no tratada saturada que contiene azufre 14. Después del reemplazo, las válvulas 33, 34 y 35 se colocan en posiciones abiertas y las válvulas 30, 31 y 32 se colocan en posiciones cerradas de modo que el lecho 22 de eliminación de azufre en masa se alimente antes que el lecho de eliminación de azufre en masa 20.

La corriente que contiene hidrocarburos no tratada baja en azufre 38 se introduce luego en un compresor 40 que puede ser un compresor alternativo de etapas múltiples, con refrigeración interna, que produce una corriente de condensado 42 como resultado de la eliminación del calor de compresión entre etapas por un interenfriador 44 que emplea agua como refrigerante y un tambor de separación para separar el agua. A este respecto, la corriente de condensado 42 se puede combinar con la corriente de condensado 16 y después es bombeada por una bomba 45 de vuelta a la refinería que emplea la planta de hidrógeno. Como podría apreciarse por los expertos en la técnica, el tambor de separación 12 y la unidad de desulfuración en masa 18 podrían situarse aguas abajo del compresor 40.

La corriente que contiene hidrocarburos no tratada comprimida resultante 46 puede combinarse opcionalmente con hidrógeno o gas natural suplementarios por medio de las corrientes de hidrógeno y de gas natural 48 y 50, respectivamente. Se proporcionan las válvulas de control 49 y 51 para medir las corrientes de hidrógeno y de gas natural 48 y 50, respectivamente. En este caso, debe tenerse en cuenta que la adición de gas natural puede moderar picos en la cantidad de azufre total o picos en la cantidad de olefinas dentro de un reactor 84, que se describirá más adelante, que puede dar lugar a temperaturas de salida excesivas en el reactor 84. La adición de hidrógeno también puede compensar un bajo contenido de hidrógeno dentro de la corriente que contiene hidrocarburos no tratada 10 que de otro modo evitaría la hidrogenación de las olefinas. Como se puede apreciar, las realizaciones de la presente invención son posibles sin dicha adición de hidrógeno y gas natural.

Independientemente de si se añade o no gas natural o hidrógeno, la corriente que contiene hidrocarburos no tratada comprimida 46 se introduce luego en un precalentador de vapor de agua 52 en el que dicha corriente se precalienta mediante intercambio de calor indirecto con una corriente de vapor de agua 54 procedente de la planta de hidrógeno a una temperatura de aproximadamente 232°C. El intercambio de calor indirecto da como resultado la condensación de la corriente de vapor de agua 54 que puede ser devuelta como una corriente 55 a un tambor de soplado conocido, no ilustrado, empleado en la planta de hidrógeno. Este precalentamiento es necesario para la puesta en marcha del reactor 84 durante el modo de hidrogenación y puede ser valioso sobre una base continua para el modo de operación de pre-reformación con el fin de disminuir las necesidades de oxígeno. La corriente que contiene hidrocarburos no tratada comprimida 53, se hace pasar desde el precalentador 52 a un calentador de producto 56 en el que dicha corriente se calienta mediante intercambio de calor indirecto con la corriente de gas de síntesis 58 procedente del reactor de desplazamiento de gas de agua de la planta de hidrógeno a una temperatura entre aproximadamente 260°C y aproximadamente 400°C. Se puede proporcionar una línea de derivación 60 para controlar las temperaturas de la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada precalentada 62. Este control de la temperatura es necesario porque la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada precalentada 62 se introduce luego en una unidad de lecho de desulfuración secundaria 64, que contiene lechos de óxido de cinc consumibles situados dentro de los lechos adsorbentes 66 y 68 para adsorber la mayor parte del sulfuro de hidrógeno, pero también algunas cantidades más pequeñas de COS, mercaptanos, sulfuros y disulfuros. En promedio, el azufre total se reducirá a una cantidad entre aproximadamente 10 y aproximadamente 20 ppmv en base seca con el azufre residual dominado por especies de azufre orgánico más pesadas, tales como tiofenos.

El funcionamiento de los lechos adsorbentes 66 y 68 está controlado por las válvulas 72-80, inclusive para producir una corriente de alimentación que contiene hidrocarburos parcialmente tratada 82 que se alimenta a un reactor 84. Se emplea el mismo tipo de operación avance-retraso que se usa en la unidad de eliminación de azufre en masa 18 y como tal, las válvulas 72, 74 y 76 se colocan en posiciones abiertas y las válvulas 78, 79 y 80 se colocan en posiciones cerradas de manera que el flujo se alimenta primero al lecho adsorbente 66 y después al lecho adsorbente 68. Después del reemplazo del lecho adsorbente 66 por un lecho adsorbente nuevo, se alimentará primero al lecho adsorbente 68 y luego el lecho adsorbente 66. Para estos fines, las válvulas 78, 79 y 80 se colocan en posiciones abiertas y las válvulas 72, 74 y 76 se colocan en posiciones cerradas.

Aunque no se ilustra, cuando se trata un gas residual de refinería, la corriente no tratada también se pudiera pasar sobre adsorbentes de protección diseñados para eliminar impurezas trazas, tales como metales, cloruros y/o sílice. Puede ser necesario eliminar dichas impurezas para proteger a los catalizadores y/o adsorbentes aguas abajo. Dependiendo del tipo y cantidad de tales impurezas, los recipientes cargados de adsorbente de protección podrían estar situados aguas abajo de la unidad de eliminación de azufre en masa 18, el compresor 40, el precalentador de vapor 52, o el calentador de producto 56. El adsorbente de protección puede cargarse en un único recipiente o en dos recipientes dispuestos en una configuración de avance-retraso. En ciertos casos, se puede necesitar más de un tipo de adsorbente de protección, posiblemente cargado en recipientes separados. Puede ser suficiente añadir una capa de adsorbente de protección a la entrada de los lechos adsorbentes 66 y 68. Finalmente, en lugar de usar un adsorbente de protección especializado, el volumen de catalizador o adsorbente impactado por la impureza traza puede simplemente aumentarse para compensar la desactivación gradual.

Debe observarse que el aparato 1 está específicamente diseñado para permitir el tratamiento de una corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada 10 que constituye un gas residual del tipo que se generaría en una instalación de refinería. Como tal, si una corriente de alimentación que contiene hidrocarburos estuviera disponible a presión y con una cantidad suficientemente baja de azufre, podría utilizarse dentro de un reactor de acuerdo con la presente invención sin tambor de separación 12, unidad de eliminación de azufre en masa 18, compresor 40 y la unidad de desulfuración secundaria 82.

El reactor 84 tiene un recipiente de reactor 86 que contiene un catalizador que es capaz de provocar reacciones de hidrogenación y oxidación y, como tal, el reactor 84 es capaz de funcionar tanto en un modo de hidrogenación como en un modo de pre-reformación. En el modo de hidrogenación, las reacciones de hidrogenación se explotan para hidrogenar las olefinas que están presentes en la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada 10 en hidrocarburos saturados. En el modo de pre-reformación, la capacidad de oxidación del catalizador se explota mediante la introducción de oxígeno y vapor de agua en el recipiente reactor 86 para convertir dichos hidrocarburos en hidrocarburos saturados, metano, hidrógeno y monóxido de carbono adicionales. En cualquiera de estos modos, las especies de azufre orgánico se convierten al menos parcialmente en sulfuro de hidrógeno. El modo de operación de pre-reformación se llevaría a cabo cuando se desea producir hidrógeno adicional. Dicho modo también podría llevarse a cabo cuando no hay suficiente hidrógeno dentro de la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos 10 para el modo de hidrogenación que se va a llevar a cabo.

El catalizador empleado dentro del reactor 84 es preferiblemente un monolito metálico revestido con una capa catalítica que contiene platino, rodio, paladio, níquel o rutenio. La estructura del monolito puede ser de espuma reticulada, nido de abeja o una lámina ondulada enrollada en una configuración en espiral. Otras posibilidades son las perlas revestidas con catalizador o monolitos de cerámica en forma de espuma reticulada o de estructura de panal. Se cree que el catalizador soportado metálico tiene un mejor rendimiento que otro catalizador soportado porque tiene mejor conductividad térmica, un perfil de temperatura más uniforme que otras formas de catalizador y una temperatura de funcionamiento más baja. Todos estos factores permiten una destrucción más selectiva de las olefinas. Se puede obtener un catalizador útil de Sud-Chemie de Louisville, Kentucky, USA, que está en forma de un monolito que se comercializa como PC-POX1 en FeCrAlY.

El oxígeno y el vapor de agua se añaden combinando una corriente de vapor de agua 88 con una corriente de alimentación que contiene hidrocarburos parcialmente tratada 82 por medio de conductos que están conectados por una unión 90. La corriente combinada resultante se combina luego con una corriente de oxígeno 92 introducida en un mezclador 94 por un conducto de oxígeno. Alternativamente, se podría añadir todo o parte del vapor de agua a la corriente de oxígeno 92 (no mostrada). El mezclador 94, como es conocido en la técnica, sería un recipiente que tiene una sección de mezclado que incluye una cámara de mezclado que tiene una entrada para el gas que contiene hidrocarburos, un inyector de oxígeno situado dentro de la cámara de mezclado para inyectar el oxígeno en el gas que contiene hidrocarburos. Una empaquetadura situada por debajo del inyector de oxígeno permite el mezclado en ambas direcciones radial y axial de dicha cámara de mezclado. Por ejemplo, la empaquetadura del mezclador 94 podría estar formada a partir de un material cerámico como la empaquetadura estructurada de Koch-Glitsch FLEXERAMIC® construida a partir de láminas onduladas de cerámica. El ángulo de inclinación de las ondulaciones de las láminas adyacentes se invierte con respecto al eje vertical de la columna, formando celdas mezcladoras en cada punto donde las ondulaciones se cruzan. Esto favorece la mezcla exhaustiva y la distribución radial de la corriente de gas. Alternativamente, la empaquetadura puede ser de un material esponjoso metálico tal como el que se puede obtener de Porvair Advanced Materials en 700 Shepherd Street, Hendersonville, NC, USA. Dichos materiales tienen una estructura muy abierta y tamaños de poro relativamente pequeños entre aproximadamente 10 y aproximadamente 100 poros por 6,45 centímetros cuadrados, con poros que tienen diámetros de menos de 1 mm. Preferiblemente, el material debe tener aproximadamente 80 poros por 6,45 centímetros cuadrados y un diámetro de poro de aproximadamente 0,25 mm. El material seleccionado puede ser una aleación alta en níquel, tal como Inconel 600 o Hastelloy C-276. El material esponjoso metálico impartirá un patrón de flujo que es radial y axial para ayudar a provocar el mezclado en tales direcciones. Además de lo anterior, dicho material de empaquetadura cerámico o metálico funcionaría ventajosamente como un descargador de llama para evitar la formación de una llama estable antes de completarse el mezclado del oxígeno e hidrocarburos. Se puede usar un mezclador estático después del material de empaquetadura para provocar aún más el mezclado. A este respecto, se ilustra tal mezclador en la patente de EE.UU. nº 7.547.422 que se emplea en un reactor catalítico. Aunque no se prefiere una forma particular de un reactor, el reactor 84 podría adoptar la forma ilustrada en la patente anteriormente mencionada. Como se puede apreciar, la corriente combinada se podría introducir directamente en el reactor y la corriente de oxígeno 92 se podría introducir por separado en el reactor sin el uso del mezclador 94. Sin embargo, por razones evidentes para los expertos en la técnica, esto no sería un modo preferido en la realización de la presente invención puesto que se obtienen mejores resultados con el uso del mezclador 94 y la alimentación mezclada resultante al recipiente de reactor 86.

La adición de vapor de agua y la adición de oxígeno son controladas por las válvulas de control 96 y 98, respectivamente, que se colocan ambas en posiciones abiertas para iniciar el funcionamiento en el modo de pre-reformación. Las relaciones en moles de vapor de agua y oxígeno con respecto a la alimentación que contiene hidrocarburos parcialmente tratada se ajustarán mediante tales válvulas para que sean inferiores a aproximadamente 1,0 y 0,2, respectivamente. Dicho esto, durante el modo de hidrogenación, es posible que deba añadirse algo de vapor de agua para evitar la deposición de carbono sobre el catalizador dentro del recipiente de

reactor 86 y si por alguna razón el precalentamiento no está disponible, también se puede añadir oxígeno para quemar los hidrocarburos y así producir temperaturas dentro del recipiente de reactor 86 que son necesarias para iniciar las reacciones de hidrogenación. A este respecto, son por lo tanto posibles realizaciones de la presente invención que no utilicen el precalentador de vapor de agua 52 y el calentador de producto 56. Tales realizaciones dependerán de la adición de oxígeno para el funcionamiento en el modo de hidrogenación. En el modo de hidrogenación, las temperaturas de salida del reactor variarán típicamente entre 427°C y 704°C, dependiendo de la cantidad de olefinas presentes en la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada 10. Se evitan temperaturas de salida excesivas por adición de vapor de agua diluyente por medio de la corriente de vapor de agua 88 o gas natural a través de la corriente de gas natural 50. En el modo de oxidación, el flujo de oxígeno es manipulado por la válvula de control 98 para mantener una temperatura de salida del reactor constante entre aproximadamente 649°C y 816°C.

La primera corriente intermedia resultante 100 producida por el reactor 84 puede mantener la cantidad de olefinas en un valor esperado mediante la adición de hidrógeno suplementario por medio de la corriente de hidrógeno 48, o mediante la adición de oxígeno por medio de la corriente de oxígeno 92. En el modo de hidrogenación, la adición de vapor de agua por medio de la corriente 88 y/o la adición de gas natural por medio de la corriente 50 puede usarse para controlar la temperatura de salida del reactor 84 a medida que la temperatura se aproxima a 704°C. Durante el modo de pre-reformación, se puede usar la adición de gas natural para diluir la concentración del hidrógeno dentro del reactor 84 que impulse el equilibrio hacia la producción adicional de hidrógeno. Aunque no se ha mencionado anteriormente, la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada 10 puede contener hidrocarburos saturados con más de dos átomos de carbono además de las olefinas que posiblemente presentan un riesgo de deposición de carbono al catalizador de reformación dentro del reformador de metano con vapor. El modo de pre-reformación será normalmente eficaz para reducir tales hidrocarburos a hidrocarburos de cadena más pequeña. Sin embargo, esto no es un objeto de la presente invención y, de hecho, es posible que el reformador de metano con vapor incorpore un catalizador de níquel soportado, alcalinizado que será tolerante a tales hidrocarburos de cadena larga.

Durante cualquiera de los modos de funcionamiento de hidrogenación o pre-reformación, la primera corriente intermedia 100 aún contendrá olefinas y azufre orgánico residual además del sulfuro de hidrógeno producido por la reducción del azufre orgánico. La reducción adicional de la cantidad de las olefinas y del azufre orgánico tiene lugar en un hidrotatador 102 que puede ser una unidad existente en el caso de una situación de readaptación. De este modo, tanto el remanente de olefinas como el remanente de especies de azufre orgánico ocurren durante la operación del reactor 84 y tal procesamiento incompleto permitirá una operación del reactor 84 a una velocidad espacial mayor que la contemplada en la técnica anterior. Se puede tolerar un remanente de olefina y de especies de azufre orgánico aún mayor si la primera corriente intermedia 100 se mezcla con gas natural. El resultado de dicha mezcla será reducir las concentraciones en volumen de las olefinas y las especies de azufre orgánico para ser procesadas posteriormente en el hidrotatador 102. Típicamente, el reactor 84 funcionará a una velocidad espacial de más de 40.000 horas⁻¹ en base al volumen de catalizador dentro del recipiente de reactor 86.

Antes de tratarse posteriormente en el hidrotatador 102, la primera corriente intermedia 100 se enfría dentro de una caldera 104 hasta una temperatura entre aproximadamente 316°C y aproximadamente 427°C frente a la generación de vapor de agua saturado. La caldera 104 tiene una derivación interna 106 en el extremo frío del lado del tubo y está construida de la misma manera que una caldera de gas de proceso empleada en una planta de hidrógeno. Un tambor de vapor 108 hace circular una corriente 110 de agua de alimentación de caldera a la caldera 104 para generar vapor de agua saturado en la corriente 112 que es recirculada de nuevo al tambor de vapor de agua 108. El agua de alimentación de caldera de reposición 112 para el tambor de vapor de agua 108 se obtiene del calentador de agua de alimentación de caldera empleado en la planta de hidrógeno. Se debe observar que en la mayoría de las condiciones, la caldera 104 produce suficiente vapor de agua como una corriente de vapor de agua 116 para su uso en el precalentador 52 y para el reactor 84. Durante el arranque, el vapor sobrecalentado o saturado se importará desde la planta de hidrógeno como una corriente de vapor de agua 118 para formar las corrientes de vapor de agua 54 y 88. El vapor de agua excesivo, como una corriente de vapor de agua 120, se devuelve al tambor de vapor de agua de la planta de hidrógeno o al recipiente separador de vapor de agua antes de ser sobrecalentado en la sección convectiva del reformador de metano con vapor.

En la integración contemplada para el aparato 1, la primera corriente intermedia 100 después de haber sido enfriada dentro de la caldera 104 se combina con una corriente de gas natural 122. La corriente de gas natural 122 y la corriente de gas natural 50 se producen a partir de una corriente de gas natural 124 desde los límites de batería de la planta de hidrógeno. La corriente de gas natural 124 se precalienta en un precalentador 123 mediante intercambio de calor indirecto con la corriente de gas de síntesis 58 después del paso a través del calentador de producto 56. En este caso hay que señalar que el compresor 40 debe funcionar para mantener una presión de descarga de tal modo que la presión de la primera corriente intermedia 100 tenga una presión suficientemente mayor que la corriente de gas natural precalentada 122, entre aproximadamente 0,70 bares (10 psi) y aproximadamente 3,5 bares (50 psi) para evitar el reflujo. El reactor 84 debe funcionar de tal modo que la corriente combinada resultante 126 contenga entre 0,5 y 6 por ciento en moles de olefinas y menos de 25 ppmv en base seca de azufre total. Sin embargo, debe observarse que son posibles integraciones en las que toda la alimentación al hidrotatador 102 se deriva de la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada 10. Sin embargo, el gas natural, aunque contiene algo de azufre orgánico, típicamente 5 ppm en volumen en base seca y típicamente ninguna olefina, diluirá la

primera corriente intermedia 100 para estar dentro de tales límites. De este modo, el reactor 84 puede hacerse funcionar de manera que la primera corriente intermedia 100 tenga una concentración aún mayor de olefinas y azufre que la anteriormente indicada y dicha operación puede implicar velocidades espaciales mayores que las contempladas en la técnica anterior.

5 La corriente combinada 126 se alimenta al hidrotrotador 102 existente, cargado con un catalizador de NiMo que sólo es capaz de reacciones de hidrogenación. El hidrotrotador 102 hidrogenará posteriormente las olefinas a hidrocarburos saturados y convertirá especies de azufre orgánico residuales en sulfuro de hidrógeno presente en la primera corriente intermedia y la corriente de gas natural precalentada para producir una segunda corriente intermedia 128 en la que las olefinas y el azufre orgánico total están presentes en menos de aproximadamente 0,5
10 por ciento en moles en base seca y 0,1 ppmv en base seca, respectivamente. La cantidad de sulfuro de hidrógeno se ha incrementado debido a la conversión de las especies de azufre orgánico dentro del hidrotrotador 102 en sulfuro de hidrógeno. Si la primera corriente intermedia 100 fuese la única alimentación al hidrotrotador 102, el reactor 84 sería operado para producir una destrucción suficiente de las olefinas y de las especies orgánicas que el hidrotrotador 102 fuese capaz de procesar dicha corriente para producir la segunda corriente intermedia con olefinas
15 y azufre orgánico total presente en los límites anteriormente analizados. La segunda corriente intermedia 128 se alimenta a su vez a un lecho de óxido de cinc 130, que también puede ser un lecho preexistente en una planta de hidrógeno, para adsorber el sulfuro de hidrógeno y producir de este modo la corriente que contiene hidrocarburos tratada 132 que se alimentará al reformador de metano con vapor junto con la corriente sobrecalentada para la reformación de metano con vapor.

20 Para evitar problemas operativos en el hidrotrotador 102 y las unidades de lecho adsorbente de óxido de cinc aguas abajo, puede ser necesario restringir el funcionamiento del reactor 84, particularmente durante el modo de oxidación. Por ejemplo, para evitar la metanación sobre el catalizador de hidrotrotamiento de NiMo dentro del hidrotrotador 102, la alimentación combinada 126 debe contener menos de 10% en moles de monóxido de carbono. Si la alimentación combinada contiene menos de 2 ppmv de azufre total seco, el monóxido de carbono debe reducirse adicionalmente
25 a 6 moles por ciento o menos. En todos los casos, el NiMo presulfurado es la carga de catalizador de hidrotrotador más preferida. El catalizador CoMo es menos eficiente para saturar olefinas y tiene una mayor tendencia a metanizar las especies CO_x. Mientras que la sulfuración de NiMo *in situ* es una posibilidad, la cantidad de olefinas o CO_x que puede ser tolerada por el proceso será limitada hasta que el catalizador esté totalmente sulfurado.

30 Para evitar un rendimiento insuficiente del adsorbente de óxido de cinc dentro del lecho adsorbente de óxido de cinc 130, debido a las limitaciones de equilibrio, la segunda corriente intermedia 128 debería ser de al menos aproximadamente 28°C sobre el punto de rocío y no contener más de 30 por ciento en moles de agua. Dependiendo del adsorbente y de la temperatura de funcionamiento, las restricciones de equilibrio pueden dictar una concentración de agua aceptable incluso más baja. Si las restricciones de equilibrio se convierten en un problema y no puede alcanzarse una concentración de humedad suficientemente baja, puede ser necesario añadir una capa adsorbente de pulido de ZnO provocada por Cu a los recipientes de desulfuración que contienen el adsorbente de
35 óxido de cinc.

Finalmente, la metalurgia existente aguas abajo del reactor 84 puede restringir la presión parcial tolerable de hidrógeno. Por ejemplo, para evitar la fragilización por hidrógeno en recipientes o tuberías de acero al carbono existentes, la presión parcial del hidrógeno dentro de la primera corriente intermedia 100 debe ser inferior a 7 bares
40 (100 psia).

Las velocidades espaciales operativas potencialmente altas contempladas por la presente invención reducirán la cantidad de catalizador requerida o permitirán un aumento en el flujo de la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada 10 que puede procesarse dentro del aparato 1 con respecto al contemplado en la técnica anterior. Por ejemplo, en una planta de hidrógeno que tiene una capacidad de producción de aproximadamente 100
45 MMSCFD de hidrógeno y un procesamiento contemplado de aproximadamente 3.200 mscfh de gas residual de refinería en el reactor 84, un aumento de la velocidad espacial de 40.000 horas⁻¹ a 160.000 horas⁻¹ darían como resultado una reducción de la cantidad de catalizador requerida y un ahorro de costes de aproximadamente 75 por ciento. Aunque el procesamiento se desplaza al hidrotrotador 102, el coste del catalizador por unidad de volumen de un catalizador NiMo convencional usado en un hidrotrotador es aproximadamente el 3 por ciento del coste del
50 catalizador dentro del reactor 84.

Por ejemplo, suponiendo que aproximadamente el 50 por ciento de la alimentación a una planta de hidrógeno se derivará de un gas residual de refinería que contiene aproximadamente 16 por ciento en moles de olefinas totales en base seca y 30 por ciento en moles de hidrógeno en base seca y el resto será gas natural y el funcionamiento del reactor 84 en el modo de hidrogenación, a una velocidad espacial de 160.000 horas⁻¹, el remanente de olefina será
55 de aproximadamente 6,4 por ciento en moles de olefinas en base seca. Después de mezclar con NG, el restante 3,2 por ciento en moles de olefinas totales se podría manipular en el hidrotrotador 102 que emplea catalizador NiMo convencional. En tal caso, se requeriría aproximadamente el 75 por ciento menos de catalizador en el reactor 84 con respecto a la técnica anterior en la que todo el procesamiento de las olefinas tuvo lugar a una velocidad espacial inferior y dentro de un solo reactor que tiene el mismo catalizador que el reactor 84. Además, el hidrotrotador 102
60 proporciona un respaldo limitado al reactor 84 para la conversión de olefinas y especies de azufre orgánico cuando sea necesario. A este respecto, el aparato 1 es, por lo tanto, más capaz de manejar variaciones en las

concentraciones de las olefinas y las especies de azufre orgánico dentro de la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada 10.

5 Como se ha ilustrado y analizado anteriormente, el aparato 1 se emplea en conexión con una planta de hidrógeno existente que requiere que una parte de su alimentación de gas natural sea reemplazada por un gas residual de refinería que contiene olefina. El diseño de tal readaptación se basaría en una velocidad máxima de uso de gas residual de refinería, por ejemplo, 825 mscfh para una velocidad de producción de hidrógeno de 100 MMSCFD. Dependiendo de la disponibilidad y/o el valor del gas residual de refinería, así como de la velocidad de producción de hidrógeno deseada de la planta de hidrógeno existente, el uso real de gas residual de refinería en un momento dado puede variar de 0 a 825 mscfh. Por ejemplo, la planta puede ser puesta en marcha y llevada a velocidades de producción de hidrógeno máximas utilizando sólo la alimentación de gas natural. Una vez estable, la válvula de control 134 se puede abrir gradualmente, de manera que el flujo aumente gradualmente a 825 mscfh. Al mismo tiempo, la válvula de control de alimentación de gas natural 136 se cerraría gradualmente, de manera que la velocidad de producción de la planta de hidrógeno se mantuviera constante en 100 MMSCFD. Para composiciones de gas residual de refinería razonablemente consistentes, el control de flujo volumétrico convencional puede ser suficiente. Sin embargo, como las composiciones de gas residual de las refinerías pueden ser bastante variables, puede ser más ventajoso y estable controlar el caudal calorífico de la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada 10, determinado multiplicando el flujo volumétrico de la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada 10 y su valor de calentamiento. Por ejemplo, un calorímetro, no ilustrado, podría monitorizar continuamente el valor de calentamiento de la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada 10. Este valor podría usarse para modificar el punto de ajuste de la válvula de control 134, de tal manera que el producto del valor de calentamiento y flujo medido siempre sea igual a algún valor esperado. No importa cómo se controle dicho flujo, la válvula de control 136 se manipularía para asegurar una velocidad de producción de hidrógeno esperada de la planta de hidrógeno.

25 La cantidad de olefinas, azufre e hidrógeno podría ser controlada para una o más corrientes, incluyendo posiblemente las corrientes designadas con el número de referencia 10, 38, 62, 82, 100, 126, 128 y/o 132. Un análisis razonablemente rápido o continuo sería deseable. Los analizadores pueden incluir espectrómetro(s) de masas, cromatógrafo(s) de gases, denominado cromatógrafo(s) de gases rápido(s) y/o diversos tipos de analizadores comerciales de azufre. Las mediciones del analizador estarían disponibles como entrada para varios bucles de control. Por ejemplo, si la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada 10 tuviese una cantidad de hidrógeno que no estuviera en un exceso estequiométrico suficiente sobre la cantidad de las olefinas totales, el reactor 84 en modo de hidrogenación y/o hidrottratador 102 no podrían reducir adecuadamente el contenido de olefinas. Esta deficiencia de hidrógeno se puede cuantificar y programar para inducir a la válvula de control de hidrógeno 49 a abrirse de acuerdo con un algoritmo predeterminado. Si la deficiencia de hidrógeno es suficientemente grande, más allá de otro valor prefijado, podría iniciarse la secuencia de inicio del modo de pre-reformación para el reactor 84. Por supuesto, todo el tiempo, la válvula de control de gas natural 136 podría ser manipulada para compensar y mantener constante la producción de hidrógeno de la planta de hidrógeno. En otro ejemplo, si la concentración de olefina de la corriente que contiene hidrocarburos no tratada 10 da como resultado temperaturas de salida del reactor 84 que se aproximan a 704°C, se puede usar una parte de la corriente de gas natural 124 o vapor 88 para diluir la alimentación entrante. Esto podría programarse en un sistema de control que actuaría para inducir la válvula de control de gas natural 51 o la válvula de control de vapor de agua 96 a abrirse de acuerdo con un algoritmo predeterminado. La corriente de gas natural desviada 50 o la corriente de vapor de agua 88 diluiría la corriente no tratada y reduciría el contenido de olefinas dentro de los niveles permisibles. Como alternativa, si el hidrógeno supera el necesario para la hidrogenación, la temperatura de salida de la primera corriente intermedia 100 podría ser un sustituto para el contenido de olefinas durante el funcionamiento de este bucle de control en el modo de hidrogenación.

Aunque la presente invención se ha descrito con referencia a una realización preferida, como ocurrirá a los expertos en la técnica, se pueden hacer numerosos cambios, adiciones y omisiones sin apartarse del alcance de la presente invención como se expone en las reivindicaciones anexas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una corriente que contiene hidrocarburos tratada para su uso como una alimentación a una planta de hidrógeno que tiene un reformador de metano con vapor de agua, comprendiendo dicho método:

5 poner en contacto una corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada de composición variable que comprende hidrocarburos que contienen dos o más átomos de carbono que incluyen olefinas, especies de azufre orgánico e hidrógeno con un catalizador tolerante al azufre presente en una etapa de reacción y capaz de provocar reacciones de hidrogenación y oxidación, en el que la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada es un gas residual de refinería que se comprime a una presión mayor que una corriente de gas natural precalentada producida en la planta de hidrógeno;

10 convertir una parte de las olefinas en hidrocarburos saturados y parte de las especies de azufre en sulfuro de hidrógeno dentro de la etapa de reacción, produciendo de este modo una primera corriente intermedia, a través de reacciones de hidrogenación provocadas por el catalizador o introduciendo suficiente oxígeno y vapor de agua en la etapa de reacción de tal modo que las reacciones de oxidación sean provocadas por el catalizador dando lugar a que los hidrocarburos saturados, metano, hidrógeno adicional y monóxido de carbono sean producidos a partir de los hidrocarburos presentes en la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada, combinando la primera corriente intermedia con la corriente de gas natural precalentada para producir una corriente combinada que contiene entre 0,5 por ciento en moles y 6 por ciento en moles de olefinas en base seca y menos de 25 ppm en volumen de azufre total en base seca;

20 hacer pasar la primera corriente intermedia por una caldera para generar vapor de agua saturado para la planta de hidrógeno y se enfría de este modo la primera corriente intermedia a una temperatura entre 260°C y 480°C antes de combinarla con la corriente de gas natural precalentada; y

25 antes de introducir la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos en la fase de reacción, precalentar la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada, después de la compresión, a una temperatura de 230°C mediante intercambio indirecto de calor con vapor de agua generado en la planta de hidrógeno; se precalienta en un precalentador de alimentación mediante intercambio de calor indirecto con una corriente de gas de síntesis producida en la planta de hidrógeno a una temperatura entre 260°C y 400°C; y después, se somete a una etapa de pretratamiento configurada para eliminar el sulfuro de hidrógeno entrante de la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada;

30 introducir la corriente combinada en un hidrotratador que tiene otro catalizador que es capaz de provocar únicamente reacciones de hidrogenación y producir una segunda corriente intermedia que no contiene más de 0,5 por ciento en moles de las olefinas en base seca y no más de 0,1 ppm en volumen de azufre total en base seca, y que tiene una mayor cantidad de sulfuro de hidrógeno que la primera corriente intermedia y menores cantidades de las olefinas y las especies de azufre orgánico que la primera corriente intermedia al someter el remanente de olefinas y de especies de azufre orgánico de la primera corriente intermedia a reacciones de hidrogenación; y

35 adsorber el sulfuro de hidrógeno en la segunda corriente intermedia, produciéndose por lo tanto la corriente que contiene hidrocarburos tratada.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que:

40 antes o después de ser comprimida, la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada se hace pasar a un tambor de separación para separar líquidos libres en la corriente que contiene hidrocarburos y producir de ese modo una corriente de condensado; y

antes o después de la compresión de la corriente de alimentación que contiene hidrocarburos no tratada, los compuestos que contienen azufre se retiran de la misma en una etapa de eliminación de azufre en masa.

