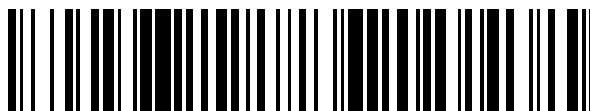


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 612**

51 Int. Cl.:

B01D 53/86 (2006.01)

C01B 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2015** **E 15158886 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2018** **EP 3067109**

54 Título: **Proceso de eliminación de compuestos de azufre a partir de un gas con etapas de hidrogenación y oxidación directa**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.05.2019

73 Titular/es:
**PROSERNAT (100.0%)
Tour Franklin 100/101 Terrasse Boieldieu
92800 Puteaux, FR**

72 Inventor/es:

MARES, BENOIT

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 711 612 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

Proceso de eliminación de compuestos de azufre a partir de un gas con etapas de hidrogenación y oxidación directa

5 La presente invención se refiere a un proceso para la eliminación de compuestos de azufre como SO₂, COS, CS₂ y/o H₂S y la recuperación de azufre a partir de una corriente de gas que contiene hasta 15 % en volumen (expresado como H₂S) de especies de azufre.

10 La presencia de azufre en gases industriales es la causa de problemas ambientales importantes y, por lo tanto, se han establecido requisitos estrictos para eliminar el azufre de corrientes de gas, en particular en la refinería de petróleo y plantas de gas natural pero también en plantas de biogas, depuradores de H₂S, etc.

15 Así, se instalan unidades de recuperación de azufre para convertir compuestos de azufre venenosos, como H₂S en azufre elemental inofensivo.

Un método generalizado para la desulfurización de corrientes de gas que contienen azufre, en particular a partir de corrientes de gas en refinerías de petróleo y plantas de gas natural es el proceso de Claus.

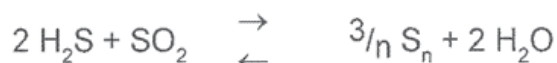
20 Sin embargo, los gases producidos en el proceso Claus aun contienen compuestos de azufre, principalmente H₂S y SO₂, pocas cantidades de COS, Cs₂ y altas cantidades de agua (por ejemplo 25-35 % en volumen) diluidas en una corriente que contiene posiblemente CO₂ y/o gases inertes (principalmente nitrógeno).

25 La evolución constante de regulaciones a nivel mundial hacia un mejor control de las emisiones de SO₂ hace necesario seguir mejorando el rendimiento de los procesos de recuperación de azufre.

Técnica anterior

Se han desarrollado los procesos Sulfreen y Doxosulfreen para mejorar la recuperación de azufre.

30 En el proceso Sulfreen, la reacción catalítica principal implicada es la reacción de Claus:



35 La reacción es exotérmica y, a bajas temperaturas, es desplazada hacia la formación de azufre. De hecho, se ha demostrado que operando por debajo del punto de rocío del azufre con catalizador adecuadamente estructurado se aumentaba el rendimiento del producto aprovechando la condensación capilar dentro de los poros: aumento de la formación de azufre debido al cambio subsecuente de equilibrio y disminución de pérdidas de azufre en la fase de vapor. La limitación termodinámica del equilibrio de Claus no permite recuperaciones de azufre superiores al 99,5 a 99,6 %.

40 Debido al intervalo de temperatura de operación, el azufre formado por la reacción catalítica se acumula dentro de la red porosa del catalizador, y además tiene que ser eliminado aumentando la temperatura de tal manera que el azufre es vaporizado y es recuperado a través de un condensador.

45 Por consiguiente, el proceso consiste en un tratamiento continuo que implica la implantación de al menos dos reactores, conteniendo cada uno solamente al menos un lecho catalítico de catalizador de Claus, que opera de manera alternativa: estando un reactor bajo el modo de reacción de adsorción por debajo del punto de rocío del azufre, mientras que en el otro reactor la regeneración del catalizador tiene lugar aproximadamente a 300 °C.

50 El proceso DoxoSulfreen opera de acuerdo con otra ruta que es la oxidación directa a temperaturas por debajo del punto de rocío del azufre, en general por debajo de 140 °C. La reacción implicada es:



55 Sin embargo, la reacción es exotérmica. De acuerdo con los cálculos termodinámicos, la oxidación directa selectiva de H₂S en azufre de un gas de cola que contiene 0,5 % en volumen de H₂S podría conducir a un aumento de temperatura de 35 °C en condiciones adiabáticas (es decir sin enfriamiento). Por lo tanto, habitualmente un gas emitido de unidades de Claus también contiene altas cantidades de agua que en general se condensa a temperaturas por debajo de 90-95 °C y que puede causar una gran corrosión. La corrosión es indeseada y determina la temperatura mínima de operación. El tratamiento de tal gas podría dar como resultado un nivel de temperatura de operación del orden de 125-130 °C. El producto termodinámicamente estable que resulta de la oxidación de H₂S por aire en el intervalo de temperatura considerado es SO₂ y la experiencia confirma que el rendimiento de SO₂ aumenta de manera drástica con la temperatura. Por lo tanto, 140 °C es una temperatura

máxima de operación con el fin de limitar/evitar la formación de SO₂. Por esta razón, el proceso DoxoSulfreen está en general limitado por un contenido máximo de H₂S en la entrada de aproximadamente 5000 ppmv.

5 Con el fin de operar en un intervalo de temperatura conveniente, el proceso debe localizarse corriente abajo de un tratamiento de azufre el cual puede resultar en un H₂S máximo de 5000 ppmv, esta disposición tiene que ser una implementación de un proceso de tratamiento de gas de cola corriente arriba (proceso Sulfreen, por ejemplo) con el fin de minimizar la entrada de H₂S del proceso Doxosulfreen, aumentando así el costo total de la unidad de recuperación de azufre de manera substancial.

10 En cuanto a la conversión de SO₂, COS y/o CS₂ en H₂S y la oxidación en azufre, se han desarrollado varios procesos.

15 Un proceso descrito en el documento US-8703084, implica la hidrólisis de COS y/o CS₂ por agua, sin hidrogenación y en ausencia de hidrógeno. Se agrega agua al gas que se va a tratar y la reacción ocurre a temperaturas de 150-400 °C, a presiones desde presión atmosférica hasta 35 bares. El catalizador se escoge entre Al₂O₃, TiO₂, Cu/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃. Los gases obtenidos después de la hidrólisis pasan sobre un catalizador de oxidación a una temperatura por encima del punto de rocío del azufre.

20 Otro proceso descrito en el documento FR-2762592, implica la hidrólisis de COS y/o CS₂ antes del proceso Sulfreen.

25 En el documento EP-801633, el proceso para eliminación de 0,7 a 3 % en volumen de H₂S consiste en una oxidación directa del catalizador de H₂S a azufre a temperaturas inferiores al punto de rocío del azufre en presencia de inyección de oxígeno, el azufre formado se deposita en el lecho catalizador y un gas purificado sale del último lecho. El gas que entra en cada lecho está a una temperatura de 80-100 °C, siendo la cantidad de oxígeno sub-estequiométrica con respecto a la cantidad de H₂S. Sin embargo, en el último lecho el oxígeno está en exceso y la temperatura no excede los 130 °C, la temperatura puede obtenerse enfriando el catalizador con un intercambiador de fluido indirecto. Los lechos catalíticos son regenerados por el paso de un gas caliente no oxidante (metano, nitrógeno, CO₂, o una fracción del gas a tratar) en los lechos catalíticos, a 200- 500 °C para vaporizar el azufre. El azufre es a continuación atrapado por enfriamiento, condensación y se extrae.

30 Antes de ser oxidado, el gas puede someterse a una etapa de hidrogenación/hidrólisis para convertir compuestos de azufre como SO₂, CS₂, COS a H₂S, sobre un catalizador de hidrogenación a una temperatura de 140-550 °C.

35 Se puede agregar hidrógeno de una fuente externa o puede ser producido por un quemador de combustible que opera por debajo de estequiometría, y el hidrógeno, CO y agua de este modo están presentes en los gases de combustión agregados al gas que se va a procesar.

40 La patente US-5.607.657 se refiere a un proceso para la eliminación de los compuestos de azufre presentes en un gas residual, con la recuperación de dichos compuestos en forma de azufre, con un tratamiento combinado de hidrogenación e hidrólisis

Aunque los diferentes procesos de la técnica anterior permiten recuperar azufre en cantidades de hasta el 99,9 %, existe todavía la necesidad de un proceso que tenga el mismo nivel de rendimiento el cual permita:

- 45 - considerar una corriente que contiene más de 5000 ppm equivalentes a H₂S, y preferiblemente hasta 15 % en volumen de equivalentes de H₂S,
- 50 - una reducción, y preferiblemente eliminación, de la condensación de agua en los reactores que limite la corrosión y/o daños al catalizador.
- reducción de la producción de SO₂,
- una mejora en el control de la temperatura en cada lecho del catalizador de oxidación y una simplificación del trabajo,
- 55 - la adecuación a fluctuaciones del caudal, ya que el catalizador necesita ser capaz de mantenerse selectivo dentro de un amplio intervalo de tiempos de retención. Además, podría ser de interés no depender de mucho del ajuste de la relación como sucede con el equilibrio de Claus, y debe mantenerse eficiente y selectivo dentro de un amplio intervalo de relación entre aire y H₂S.

60 La presente invención aporta una solución a estos problemas/limitaciones.

Sumario de la invención

ES 2 711 612 T3

De manera más precisa, la invención se refiere a un proceso para la eliminación de compuestos de azufre contenidos en un gas a procesar que contiene hasta 15 % en volumen de compuestos de azufre expresados como H₂S, comprendiendo tal proceso:

- 5 1) una primera etapa de hidrogenación de tales compuestos de azufre en H₂S, en presencia de hidrógeno sobre un catalizador de hidrogenación, entrando el gas a una temperatura de 200-320 °C, y más preferiblemente de 250 a 280 °C,
- 10 2) oxidación directa del H₂S en azufre elemental en presencia del oxígeno sobre un catalizador de oxidación directa, a una temperatura controlada por debajo del punto de rocío del azufre, donde se obtienen depósitos de azufre elemental en el lecho catalizador y un gas purificado,
- 15 3) regeneración del catalizador de oxidación directa desactivado, llevándose a cabo tal regeneración in situ por el paso de un gas caliente a una temperatura superior al punto de rocío del azufre, siendo la temperatura en general de 200-500 °C, frecuentemente 250-350 °C, enfriando después el gas obtenido, en general de 122 a 170 °C, condensación y separación del azufre elemental, obteniéndose un gas agotado de azufre elemental y un catalizador regenerado,

en el que

- 20 - la oxidación directa se lleva a cabo a temperaturas que varían en general de 20 a 180 °C, preferiblemente 80-180 °C y más preferiblemente de 110 a 140 °C,
- la regeneración se lleva a cabo por el paso del gas caliente generado en la primera etapa de hidrogenación, en general a una temperatura de 200 a 500 °C, y más generalmente de 250 a 350 °C,
- 25 - el gas agotado de azufre elemental se somete a una segunda etapa de hidrogenación en presencia del hidrógeno sobre un catalizador de hidrogenación, entrando el gas a una temperatura de 122 a 320 °C, y una oxidación directa del gas obtenido.

30 En otras palabras, la invención se refiere a un proceso para la eliminación de compuestos de azufre contenidos en un gas a procesar que contiene hasta un 15 % en volumen de compuestos de azufre expresados como H₂S, llevándose a cabo dicho proceso en al menos dos zonas de oxidación directa separadas, estando una primera en fase de reacción en el presente ciclo, mientras que el catalizador desactivado de una segunda zona se regenera, funcionando el proceso con las siguientes etapas sucesivas:

- 35 1) la alimentación, es decir, el gas a tratar que contiene compuestos de azufre + H₂, sufre una primera etapa de hidrogenación de dichos compuestos de azufre en H₂S, en presencia de hidrógeno sobre un catalizador de hidrogenación, entrando el gas a una temperatura de 200-320 °C, y más preferiblemente de 250 a 280 °C, y el gas caliente generado en la primera etapa de hidrogenación tiene una temperatura entre 200 °C y 500 °C;
- 40 2) regeneración del catalizador de oxidación directa desactivado en el ciclo anterior, llevándose a cabo dicha regeneración in situ por el paso del gas caliente generado en la primera etapa de hidrogenación, a una temperatura por encima del punto de rocío del azufre, generalmente a una temperatura de 200 a 500 °C, y más generalmente de 250 a 350 °C, deteniéndose la inyección de oxígeno antes de la regeneración, enfriando después el gas obtenido, generalmente de 122 a 170 °C, condensando y separando el azufre elemental, y obteniéndose un gas agotado de azufre elemental y un catalizador regenerado,
- 45 3) una segunda etapa de hidrogenación del gas agotado de azufre elemental en presencia de hidrógeno sobre un catalizador de hidrogenación, entrando el gas a una temperatura de 122 a 320 °C;
- 50 4) oxidación directa del H₂S del gas obtenido en la etapa 3) en azufre elemental en presencia de oxígeno sobre un catalizador de oxidación directa, a una temperatura controlada por debajo del punto de rocío del azufre, generalmente de 20 a 180 °C, preferiblemente 80-180 °C y más preferiblemente de 110 a 140 °C, depositándose el azufre elemental en el lecho del catalizador y obteniéndose un gas purificado.

Preferiblemente, la temperatura del lecho catalizador de oxidación se controla por contacto directo con un elemento de enfriamiento. Preferiblemente la temperatura es controlada por el enfriamiento interno, por ejemplo, con un intercambiador de calor interno como un intercambiador de calor de termoplacas integrado en el lecho catalítico.

55 Obviamente, durante la regeneración del catalizador, el enfriamiento se detiene o al menos se reduce en gran medida. En general, la etapa de hidrogenación opera sin enfriamiento.

60 Preferiblemente se produce hidrógeno en el sitio por un generador de gas reductor (RGG) alimentado con gas natural y aire en cantidad sub-estequiométrica.

En una realización preferida, el proceso se lleva a cabo en al menos 2 reactores idénticos que operan en flujo descendente, comprendiendo cada uno:

- 65 - en la parte superior del reactor, una primera zona de al menos un lecho catalítico de un catalizador de hidrogenación, que recibe un gas que contiene hidrógeno.

ES 2 711 612 T3

- seguido por una segunda zona de un lecho catalizador de oxidación directa, separándose tal lecho del lecho catalizador de hidrogenación, que comprende un medio de enfriamiento interno, preferiblemente un intercambiador de calor integrado como un intercambiador de calor de termoplacas integrado,

5 - y entre la primera zona y la zona de oxidación directa, y antes de entrar en la zona de oxidación directa, una inyección de un gas que contiene oxígeno, activándose dicha inyección solamente durante la reacción de oxidación,

y el proceso opera como sigue:

10 - el primer reactor que recibe el gas que se va a tratar está a una temperatura de 200-500 °C (llamada modo caliente), la primera reacción de hidrogenación tiene lugar en la primera zona y la reacción de regeneración tiene lugar en la segunda zona,

15 - el gas retirado de la segunda zona del primer reactor que entra en la primera zona del segundo reactor está a una temperatura de 122 a 320 °C y tiene lugar la segunda etapa de hidrogenación,

20 - el gas de la primera zona del segundo reactor opcionalmente se enfría, fluye en la segunda zona del segundo reactor donde tiene lugar la oxidación directa, la temperatura se mantiene a una temperatura por debajo del punto de rocío del azufre (llamada modo frío), y sale un gas purificado,

25 - antes de la desactivación del catalizador de oxidación del segundo reactor, las corrientes de gas son intercambiadas de modo que el segundo reactor se convierte en el primer reactor que opera en modo caliente, y el primer reactor llega a ser el segundo reactor que opera en modo frío.

Descripción

30 Los compuestos de azufre contenidos en el gas que se van a tratar son principalmente H₂S y una cantidad pequeña de vapores de azufre elemental, SO₂, COS y/o CS₂. El gas puede contener altas cantidades de agua especialmente en el caso de gases residuales de unidades de Claus, por ejemplo 25-35 % en volumen. En general, el gas contiene de 0,1 a 3 % en volumen (expresado como H₂S) de compuestos de azufre, pero con la presente invención el azufre contenido puede alcanzar un contenido de hasta el 6 % en volumen o incluso 15 % en volumen.

35 La primera etapa del proceso es la etapa de hidrogenación. Antes de entrar en esta etapa, se agrega hidrógeno al gas que se va a tratar.

40 La cantidad de hidrógeno de la alimentación (gas que se va a tratar + H₂) es preferiblemente igual o superior a la estequiometría. En general, la cantidad de H₂ es agregada en exceso en el flujo del gas que se va a tratar. El flujo de hidrógeno en general es controlado por la medida de un analizador corriente abajo del proceso (después de las etapas de hidrogenación) con el fin de que se mantenga aproximadamente del 1 al 5 % en volumen de H₂.

45 En una realización preferida, se produce hidrógeno en el sitio con el gas que se va a tratar, como el gas de cola que viene de la unidad Claus. El gas de cola se calienta en un generador de gas reductor (RGG) cuyo propósito es calentar el gas del proceso usando combustión de gas combustible en una ligera combustión sub-estequiométrica. Por ejemplo, se introducen gas natural y gas que contiene oxígeno en cantidad sub-estequiométrica en la cámara de combustión y se produce H₂. Los gases que se obtienen así son seguidamente mezclados con el gas a tratar, como el gas de cola. La temperatura de salida del gas de proceso del RGG está entre 250 y 320 °C. Si es necesario, se puede agregar H₂ externo (a partir de fuente externa).

50 En otra realización, se proporciona H₂ procedente de las instalaciones in situ.

En otras palabras, el proceso de acuerdo con la invención se lleva a cabo en

55 - al menos dos zonas de oxidación directa separadas, una (o varias) están en reacción en el presente ciclo mientras que el catalizador desactivado (segunda zona) es regenerado, tal catalizador procede de la zona que previamente en reacción en el ciclo previo,

- el proceso que opera con las siguientes etapas sucesivas:

60 1) la alimentación (gas que se va a tratar contiene compuestos de azufre + H₂) sufre una primera etapa de hidrogenación de dichos compuestos de azufre en H₂S, en presencia de hidrógeno sobre un catalizador de hidrogenación, entrando el gas a una temperatura de 200-320 °C, y más preferiblemente de 250 a 280 °C;

65 2) regeneración del catalizador de oxidación directa desactivado en el ciclo anterior, llevándose a cabo dicha regeneración in situ por el paso del gas caliente generado en la primera etapa de hidrogenación, a una temperatura por encima del punto de rocío del azufre, generalmente a una temperatura de 200 a 500 °C, y más

ES 2 711 612 T3

generalmente de 250 a 350 °C, enfriando después el gas obtenido, generalmente de 122 a 170 °C, condensando y separando el azufre elemental, y obteniéndose un gas agotado de azufre elemental y un catalizador regenerado,

5 3) una segunda etapa de hidrogenación del gas agotado de azufre elemental en presencia de hidrógeno sobre un catalizador de hidrogenación, entrando el gas a una temperatura de 122 a 320 °C;

10 4) oxidación directa del H₂S en azufre elemental en presencia de oxígeno sobre un catalizador de oxidación directa, a una temperatura controlada por debajo del punto de rocío del azufre, generalmente de 20 a 180 °C, preferiblemente 80-180 °C y más preferiblemente de 110 a 140 °C, depositándose el azufre elemental en el lecho del catalizador y obteniéndose un gas purificado.

15 Primera etapa de hidrogenación (operación en modo caliente): Antes de ser enviada a la primera etapa, la alimentación puede haber sido calentada.

20 La primera etapa opera con un catalizador de hidrogenación y a una temperatura de manera tal que los compuestos de azufre (SO₂, COS, CS₂...) son transformados en H₂S (hidrogenación e hidrólisis). Las temperaturas típicas de entrada del gas varían entre 200-320 °C, más frecuentemente entre 200-280 °C o 250-280 °C. La primera etapa de hidrogenación opera en el llamado modo caliente.

25 La cantidad de H₂ es determinada de manera tal que es suficiente para obtener la hidrogenación total de los compuestos de azufre que podrían ser hidrogenados. En general, esta etapa opera en presencia de un exceso de hidrógeno de aproximadamente 1 a 5 % en volumen de las cantidades estequiométricas totales de componentes que serán hidrogenados. La cantidad de hidrógeno (exceso) se controla mediante un analizador corriente abajo del proceso.

A la salida de la primera zona, preferiblemente el contenido de H₂S varía entre pocas ppm hasta 15 % en volumen, dependiendo del contenido de compuestos de azufre en la alimentación.

30 Se conocen bien los catalizadores de hidrogenación. Estos contienen un soporte (como alúmina, sílice..., preferiblemente alúmina) y un elemento del grupo VIII (preferiblemente un elemento no noble, y preferiblemente Ni y/o Co) y preferiblemente un elemento del grupo VI (preferiblemente Mo y/o W). En general, el catalizador de hidrogenación comprende un elemento GVIII y uno GVIB depositado sobre alúmina. Un catalizador preferido contiene o consiste de Co y Mo depositado sobre alúmina. Las cantidades de elementos varían entre 1-10 % en peso del elemento GVIII (calculado como óxidos) y 5-40 % en peso del elemento GVIB (calculado como óxidos).

35 La primera etapa en general no se enfría (etapa adiabática); en general no hay enfriamiento interno del lecho catalítico de hidrogenación, de modo que se puede desarrollar exotermicidad.

40 El gas caliente generado en la primera etapa de hidrogenación tiene una temperatura por encima de la temperatura de entrada y en general es entre 200 a 500 °C, y más generalmente de 250 a 350 °C, o 280-350 °C.

45 Un beneficio de la invención es que aprovecha el calor de este gas caliente para regenerar (es decir desorber el azufre depositado) el catalizador de oxidación desactivado, siendo la temperatura del gas caliente una temperatura por encima del punto de rocío del azufre.

50 Regeneración del catalizador de oxidación directa desactivado (en modo caliente) y recuperación de azufre: en un proceso continuo, la reacción de oxidación se lleva a cabo en al menos 2 zonas de oxidación separadas, de modo que cuando una (o varias) están en regeneración, la otra (o varias) están en operación. El catalizador en proceso se desactiva lentamente por el depósito de azufre. Antes de su desactivación total, será regenerado en el siguiente ciclo por intercambio del reactor a partir de un modo de operación (modo previo de oxidación FRÍA) al segundo (modo previo de regeneración CALIENTE). Antes de la regeneración, se detiene la inyección de oxígeno.

55 Se lleva a cabo regeneración in-situ. El gas caliente generado en la primera etapa de hidrogenación a una temperatura elevada por la reacción exotérmica en general pasa sobre el catalizador a una temperatura entre 200 y 500 °C, y más frecuentemente de 250 a 350 °C, o 280-350 °C.

60 Las temperaturas se encuentran por encima del punto de rocío del azufre (dependiendo del contenido de S y de las condiciones de operación). El azufre se desorbe.

Se obtiene una corriente de gas que contiene H₂S, permaneciendo H₂, quedando opcionalmente pocos compuestos de azufre no hidrogenados posiblemente generados en la etapa de regeneración, vapores de azufre elemental y posiblemente emanación de SO₂, los cuales podrían estar asociados a la etapa de regeneración.

El gas obtenido se enfría a continuación, a una temperatura que permite condensar el azufre, que está por debajo del punto de rocío del azufre, habitualmente de 122 a 170 °C, y el azufre líquido es separado de los gases. Se obtiene un gas agotado de azufre elemental y un catalizador regenerado.

- 5 Segunda etapa de hidrogenación: El gas agotado de azufre elemental es enviado a la segunda etapa de hidrogenación, opcionalmente después de ser calentado si es necesario.

10 El catalizador de hidrogenación es el mismo o diferente que el de la primera etapa de hidrogenación; preferiblemente es el mismo. La cantidad/volumen puede ser la misma o diferente; preferiblemente son las mismas. En caso de generación en la etapa de regeneración, o de cualquier otro componente de azufre presente que no sea H₂S, se produce la hidrogenación del SO₂.

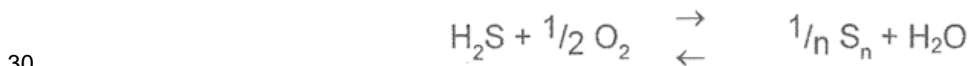
15 En la corriente queda una cantidad suficiente de hidrógeno agregado al gas a tratar antes de entrar a la primera etapa de hidrogenación y fluye con el gas agotado en azufre elemental para lograr una segunda etapa de hidrogenación.

Las temperaturas convencionales del gas que entra a la primera zona del segundo reactor son a partir de 122 a 320 °C.

- 20 La segunda etapa de hidrogenación en general opera sin enfriamiento (adiabática); en general no hay enfriamiento interno del lecho catalítico de hidrogenación.

25 Etapas de oxidación directa (que opera en modo frío): El H₂S formado en la primera etapa de hidrogenación y en la segunda etapa de hidrogenación es oxidado en azufre elemental (llamada oxidación directa) en presencia de oxígeno sobre un catalizador de oxidación directa.

Antes de entrar en el lecho catalítico, se agrega un gas que contiene oxígeno, preferiblemente aire. La cantidad de oxígeno está al menos en una relación estequiométrica definida por la reacción de oxidación directa:



35 En general, la cantidad de oxígeno (como O₂) es agregada en exceso a la cantidad estequiométrica, la cual es la mitad de la cantidad de H₂S. Habitualmente el oxígeno que contiene flujo de gas es controlado por la concentración del H₂S medido en el gas tratado y se mantiene por debajo del límite explosivo (aproximadamente 4 % en volumen). Los excesos convencionales de oxígeno son de 0,1 a 4 % en volumen preferiblemente 1-4 % en volumen, del gas tratado con respecto a la cantidad estequiométrica de componentes a oxidar.

40 Los catalizadores de oxidación directa son bien conocidos. El catalizador preferido usado es óxido de titanio pero también pueden usarse otros catalizadores habituales, en particular CoMo o NiMo. Un catalizador adecuado adicional es Fe pero se obtienen mejores resultados con TiO₂, CoMo y NiMo, en particular con TiO₂. Otro catalizador preferido contiene cobre preferiblemente soportado en óxido de titanio o alúmina. Otro tipo de catalizadores potenciales han sido desarrollados con soporte de carburo de silicio, usado por ejemplo en procesos DoxoSulfreen, el cual incluye al menos un oxisulfuro de un metal de transición seleccionado de Fe, Cu, Ni, Cr, Mo y W.

45 La reacción de oxidación directa es exotérmica. Sin embargo se debe controlar la temperatura por debajo del punto de rocío del azufre para producir, azufre de manera selectiva. De este modo, el lecho catalizador comprende el medio de enfriamiento interno.

50 De manera ventajosa, esto se logra con un intercambiador de calor interno, preferiblemente integrado en el lecho catalítico. En una realización preferida, este es un intercambiador de calor de termoplacas bien conocido integrado en el lecho catalítico, como se describe por ejemplo en los documentos EP-2594328, EP-983252, EP-963247.

55 Gracias al intercambiador de calor interno, se controla la exotermicidad. La temperatura del gas de salida es aproximadamente 20-180 °C y más preferiblemente 110-140 °C. La etapa de oxidación directa opera en el así llamado modo frío.

A estas bajas temperaturas, la reacción no forma cantidades significantes de SO₂ y se acumula azufre líquido/sólido en el catalizador.

- 60 Los gases generados en la etapa de oxidación directa cubren los requisitos ambientales y pueden ser enviados a incineración. Con el proceso de la invención, la recuperación de azufre puede ser de hasta el 99,9 %

El catalizador es inactivado lentamente por los depósitos de azufre líquido o sólido y será regenerado en el ciclo siguiente.

El proceso puede operar con cada etapa que está en el reactor separado.

El proceso opera en flujo ascendente o flujo descendente del gas en cada etapa. En la realización preferida (que se describe posteriormente aquí) con 2 reactores idénticos, el proceso opera en flujo descendente en cada reactor.

5 En una realización más preferida, el proceso se lleva a cabo en al menos 2 reactores idénticos que operan en flujo descendente, comprendiendo cada uno:

- 10 - en la parte superior del reactor, una primera zona de al menos un lecho catalítico de un catalizador de hidrogenación, que recibe un gas que contiene hidrógeno,
- 15 - seguido por una segunda zona de un lecho catalizador de oxidación directa, estando dicho lecho separado del lecho catalizador de hidrogenación, que comprende un medio de enfriamiento interno, preferiblemente un intercambiador de calor de termoplacas integrado,
- 20 - y entre la primera zona y la zona de oxidación, y antes de entrar en la zona de oxidación directa, una inyección de un gas que contiene oxígeno, siendo dicha inyección activada únicamente durante la reacción de oxidación,

y el proceso opera como sigue:

- 25 - el primer reactor que recibe el gas a tratar está a una temperatura de 200-500 °C (llamada modo caliente), teniendo lugar la primera reacción de hidrogenación en la primera zona y la reacción de regeneración tiene lugar en la segunda zona,
- 30 - el gas retirado de la segunda zona del primer reactor que entra en la primera zona del segundo reactor está a una temperatura de 122 a 320 °C y tiene lugar la segunda etapa de hidrogenación,
- 35 - el gas generado en la primera zona del segundo reactor se enfría opcionalmente, fluye a la segunda zona del segundo reactor donde tiene lugar la oxidación directa, la temperatura se mantiene a una temperatura por debajo del punto de rocío del azufre (llamada modo frío), y sale un gas purificado,
- 40 - antes de la desactivación del catalizador de hidrogenación del segundo reactor, las corrientes de gas son intercambiadas de tal modo que el segundo reactor se convierte en el primer reactor que opera en modo caliente, y el primer reactor se convierte en el segundo reactor que opera en modo frío.

En esta realización los reactores son idénticos, lo que significa que los lechos del catalizador también son idénticos (naturaleza, cantidad/volumen, estructura).

40 En una realización más preferida, se designa un volumen entre la primera y la segunda zona de cada reactor, usándose tal volumen para enfriar el gas generado en la zona de hidrogenación previo al contacto con el catalizador de oxidación directa.

45 Este volumen del reactor está diseñado para alcanzar la temperatura del gas conveniente antes de poner en contacto el catalizador de oxidación directa. Puede emplearse otro medio de enfriamiento a la temperatura requerida en la etapa de oxidación: inyección de gas que contiene oxígeno frío, incremento de la circulación del medio de enfriamiento. Se llevan a cabo y se controlan de tal modo que la oxidación se logra de manera selectiva.

50 El cambio entre los reactores es simple en la realización preferida con 2 reactores similares. Antes de la desactivación total del catalizador de oxidación directa del reactor de modo frío, se cambian las entradas y salidas de gases de tal modo que el reactor de modo frío se intercambia 5 al modo caliente y viceversa. A continuación, los gases a tratar entran con hidrógeno en el reactor previamente en modo frío (ahora modo caliente en el ciclo) y se producen las reacciones de hidrogenación y regeneración. Los gases obtenidos, después de la separación de azufre, y adición de oxígeno, pasan al reactor previamente de modo caliente (ahora reactor de modo frío en el ciclo) a una temperatura por debajo del punto de rocío del azufre, de modo que se produce la oxidación directa y la adsorción de azufre.

Las figuras ilustran la invención:

- 60 - La Figura 1 representa la invención con 4 reactores (uno para cada catalizador).
- 65 - La Figura 2 representa la realización preferida con 2 reactores idénticos.

No se reproducirán todas las condiciones asociadas con cada etapa como se ha descrito previamente, obviamente se aplican a los esquemas de las figuras.

65

ES 2 711 612 T3

Figura 1:

La alimentación (línea 1) al primer reactor (I) comprende el gas a tratar, como gas de cola a partir de la unidad de Claus, y H₂.

En la figura 1, el H₂ (línea 2) que procede de instalaciones del sitio o una unidad que produce H₂ (formación de nuevo por ejemplo) se mezcla con el gas a tratar (línea 3).

En la figura 2, se puede ver que el H₂ se produce en el sitio por un generador de gas reductor el cual se describirá en figura 2, pero puede ser usado para la realización de la figura 1.

La alimentación entra en la parte superior del primer reactor a una temperatura preferiblemente de 200-320 °C. Si es necesario ha sido calentado.

El primer reactor (I) y el tercer reactor (III) contienen al menos un lecho catalítico (4) de catalizador de hidrogenación. Es un lecho fijo de catalizador sólido. La naturaleza, cantidad/volumen de catalizador en cada lecho puede ser diferente. En la figura 1, este lecho catalítico no incluye ningún medio de enfriamiento. En los reactores (I) y (III), respectivamente, se produce exotérmicamente la primera y segunda etapa de hidrogenación de especies de azufre en H₂S.

El segundo reactor (II) y el cuarto reactor (IV) contienen un lecho catalítico (11) de un catalizador de oxidación directa. Integrado en el catalizador existe un intercambiador de calor interno (12) preferiblemente de termoplacas, en el cual puede circular un medio de enfriamiento (línea de entrada 13 y línea de salida 14). En los reactores (II) y (IV), respectivamente, se llevan a cabo la etapa de regeneración y la etapa de oxidación directa. Se puede inyectar en ambos reactores un gas que contiene oxígeno; la inyección es activada por la reacción de oxidación pero se desactiva por regeneración.

El efluente gaseoso caliente que se retira (línea 5) de la parte superior del primer reactor (I), el cual es el gas generado en la primera etapa de hidrogenación, es enviado a continuación (línea 6) al segundo reactor (II). Se encuentra a una temperatura por encima del punto de rocío del azufre. El reactor (II) opera en modo caliente.

En el segundo reactor (II) se produce la regeneración del lecho catalítico de oxidación obstruido. El segundo reactor opera con temperatura del medio de enfriamiento ajustada a una temperatura superior y en ausencia de inyección de oxígeno (línea 25 desactivada) con el fin de regenerar el lecho catalizador oxidativo. El reactor (II) opera en modo caliente. El azufre sólido y/o líquido (acumulado de un ciclo previo en el cual el catalizador del reactor (II) trabaja en la reacción de oxidación del H₂S a una temperatura por debajo del punto de rocío) es suministrado a partir del catalizador y/o vaporizado. La etapa de regeneración del catalizador (11) puede conducir a la generación de SO₂.

El gas (línea 7) generado en el reactor (II) está enriquecido en azufre y es enfriado (medio de enfriamiento 8) a una temperatura por debajo del punto de rocío del azufre, con el fin de vaporizar el azufre a condensar (condensador 5 9) y se separa el azufre líquido (línea 9) del gas a tratar.

El gas a tratar es enviado (línea 15) al tercer reactor (III) después del calentamiento opcional (calentador 16). Se puede agregar hidrógeno (línea 17) si es necesario. La hidrogenación de posibles especies de azufre generadas en la etapa de regeneración en H₂S puede ser exotérmica. Eso significa que, si hay presentes especies de azufre, tiene lugar la hidrogenación, si no están presentes, el gas pasa a través del lecho catalítico de hidrogenación sin reacción de hidrogenación. La alimentación (gas + H₂) del tercer reactor se produce a una temperatura de 122-320 °C.

El gas que se retira (línea 18) del tercer reactor (III) es enviado (línea 19) al cuarto reactor (IV) donde tiene lugar la oxidación directa, en presencia de una inyección de un gas que contiene oxígeno (la línea 25 es activada) y con el medio de enfriamiento que circula en el intercambiador de calor interno (12) preferiblemente de termoplacas (línea de entrada 13 y línea de salida 14 activadas). El reactor (III) opera en modo frío.

Se retira el gas purificado (línea 20), y seguidamente fluye a través de la válvula 22 y sale por la línea 24.

Antes de la desactivación total del catalizador en el cuarto reactor (IV), el lecho se regenera, intercambiando las corrientes de entrada y salida del segundo reactor (II) y cuarto reactor (IV) con válvulas (21) y (22), para proceder de manera alternativa en cada reactor a la oxidación directa del H₂S junto con la acumulación de azufre, y después para regenerar el lecho catalizador.

Después del intercambio, la alimentación (1) pasa al reactor (I), después es enviada al reactor (IV) mediante la línea (5), válvula (21), línea (19) donde tiene lugar la regeneración. El gas es enviado al condensador (9) para la separación de azufre mediante la línea (20), válvula (22), enfriador (8). El gas agotado de azufre, después de calentarse de manera opcional, pasa al reactor (III) y es transferido por la línea (18), válvula (21) y línea (6) al reactor (II), donde se somete a la reacción de oxidación. El gas purificado se retira (línea 24) después de fluir a través de la línea (7) y la válvula (22).

Figura 2:

El primer reactor (I) y el segundo reactor (II) son idénticos. Cada reactor contiene en la parte superior (donde entra la alimentación) una primera zona donde está el lecho catalizador de hidrogenación (4). La primera zona es seguida por una segunda zona donde está el catalizador de oxidación directa (11), donde está integrado un intercambiador de calor interno (12), con su entrada (13) y salida (14) del medio de enfriamiento. La primera zona no contiene necesariamente ningún medio de enfriamiento, mientras la segunda zona requiere un intercambiador de calor interno.

5 Comparando con la figura 1, el primer reactor de la figura 2 incluye el primero y segundo reactores de la figura 1 y el segundo reactor de la figura 2 incluye el tercero y cuarto reactor de la figura 1.

Los catalizadores y condiciones... son los mismos que se mencionan más arriba, sin embargo, en esta realización, el gas fluye hacia abajo en ambos reactores.

15 En esta figura, se produce H_2 en el sitio por un generador de gas reductor que aquí se llama RGG (30) en el cual un combustible como gas natural (línea 31) con aire (línea 32) se somete a una combustión en proporción sub-estequiométrica por un quemador (33), se producen gases que contienen H_2 y agua y se mezclan con el gas a tratar (línea 34) en la zona (35). Si es necesario, se puede agregar también H_2 externo (línea 36) a la corriente a tratar. Si es necesario, la corriente puede ser calentada.

20 La alimentación (línea 1) se envía (línea 6) al primer reactor (primera y segunda zonas) a una temperatura elevada de 200-320 °C (modo caliente). En el reactor (I) se lleva a cabo la primera etapa de hidrogenación en la primera zona y el gas caliente pasa directamente a la segunda zona donde ocurre la regeneración del catalizador de oxidación desactivado. No hay inyección de oxígeno (línea 25 desactivada). El reactor (I) opera en modo caliente. El gas resultante es retirado (línea 7), enfriado (línea 8) por debajo del punto de rocío del azufre de manera que el azufre líquido obtenido a partir de la regeneración del catalizador (11) de la segunda zona del primer reactor, es condensado 10 (condensador 9) y separado (línea 10).

25 Después del calentamiento opcional (calentador 16), y la adición opcional de hidrógeno (línea 17), el gas obtenido (línea 15) es enviado (línea 18) al segundo reactor (II). Después de esto el oxígeno es inyectado (línea 25) entre ambas zonas del segundo reactor y se permite que ocurra la oxidación directa del H_2S en la segunda zona del segundo reactor a una temperatura por debajo del punto de rocío del azufre. La segunda zona del reactor (II) opera en modo frío. El gas agotado en H_2S es retirado (línea 20).

30 Antes de que el catalizador de oxidación de la segunda zona del segundo reactor sea desactivado, los reactores son intercambiados por medio de válvulas (21) y (22) como se ha explicado previamente.

La invención presenta las siguientes ventajas:

- 40
- consideración de una corriente que contiene más de 500 ppm (expresada como H_2S) de compuestos de azufre y preferiblemente hasta 15 % en volumen,
 - se evita la adición de agua y la temperatura en el proceso se mantiene por encima de la temperatura de condensación del agua,
 - en la etapa de oxidación del H_2S , la temperatura se mantiene baja, de modo que la producción de SO_2 se reduce substancialmente,
 - el rendimiento del proceso es independiente de la relación H_2S/SO_2 , y además, es independiente de la fuente del gas a tratar.
- 50

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la eliminación de compuestos de azufre contenidos en un gas a procesar que contiene hasta un 15 % en volumen de compuestos de azufre expresados como H_2S , llevándose a cabo dicho proceso en al menos dos zonas de oxidación directa separadas, estando una primera en fase de reacción en el presente ciclo, mientras que el catalizador desactivado de una segunda zona se regenera, funcionando el proceso con las siguientes etapas sucesivas:

1) la alimentación, es decir, el gas a tratar que contiene compuestos de azufre + H_2 , sufre una primera etapa de hidrogenación de dichos compuestos de azufre en H_2S , en presencia de hidrógeno sobre un catalizador de hidrogenación, entrando el gas a una temperatura de 200-320 °C, y más preferiblemente de 250 a 280 °C, y el gas caliente generado en la primera etapa de hidrogenación tiene una temperatura entre 200 °C y 500 °C;

2) regeneración del catalizador de oxidación directa desactivado en el ciclo anterior, llevándose a cabo dicha regeneración in situ por el paso del gas caliente generado en la primera etapa de hidrogenación, a una temperatura por encima del punto de rocío del azufre, generalmente a una temperatura de 200 a 500 °C, y más generalmente de 250 a 350 °C, deteniéndose la inyección de oxígeno antes de la regeneración, enfriando después el gas obtenido, generalmente de 122 a 170 °C, condensando y separando el azufre elemental, y obteniéndose un gas agotado de azufre elemental y un catalizador regenerado,

3) una segunda etapa de hidrogenación del gas agotado de azufre elemental en presencia de hidrógeno sobre un catalizador de hidrogenación, entrando el gas a una temperatura de 122 a 320 °C;

4) oxidación directa del H_2S del gas obtenido en la etapa 3) en azufre elemental en presencia de oxígeno sobre un catalizador de oxidación directa, a una temperatura controlada por debajo del punto de rocío del azufre, generalmente de 20 a 180 °C, preferiblemente 80-180 °C y más preferiblemente de 110 a 140 °C, depositándose el azufre elemental en el lecho del catalizador y obteniéndose un gas purificado.

2. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la oxidación del lecho catalizador (11) comprende un medio de enfriamiento interno (12) para controlar la temperatura, por ejemplo un intercambiador de calor interno (12) como un intercambiador de calor de termoplacas integrado en el lecho catalítico.

3. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las etapas de hidrogenación (I, II) se llevan a cabo sin enfriamiento.

4. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad de hidrógeno se añade en un exceso en el flujo del gas a tratar y el flujo del hidrógeno es controlado corriente abajo del proceso con el fin de que se mantenga de 1 % a 5 % en volumen de hidrógeno.

5. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1, 3 o 4, donde el proceso se lleva a cabo en al menos 2 reactores idénticos (I, II) que operan en flujo descendente, comprendiendo cada uno:

- en la parte superior del reactor, una primera zona de al menos un lecho catalítico de un catalizador de hidrogenación (4), que recibe un gas que contiene hidrógeno.
- seguido por una segunda zona de un catalizador de oxidación directa (11), que comprende un medio de enfriamiento interno (12), preferiblemente un intercambiador de calor de termoplacas integrado,
- y entre la primera zona y la zona de oxidación directa, y antes de entrar en la zona de oxidación directa, una inyección de un gas que contiene oxígeno (25), activándose dicha inyección solamente durante la reacción de oxidación,

y el proceso opera como sigue:

- el primer reactor (I, II) que recibe el gas que se va a tratar está a una temperatura de 200-500 °C (llamada modo caliente), la primera reacción de hidrogenación tiene lugar en la primera zona y la reacción de regeneración tiene lugar en la segunda zona,
- el gas retirado de la segunda zona del primer reactor que entra en la primera zona del segundo reactor (II, I) está a una temperatura de 122 a 320 °C y tiene lugar la segunda etapa de hidrogenación,
- el gas de la primera zona del segundo reactor (II, I) opcionalmente se enfría, fluye en la segunda zona del segundo reactor (II, I) donde la temperatura se mantiene a una temperatura por debajo del punto de rocío del azufre (llamada modo frío), y sale un gas purificado,
- antes de la desactivación del catalizador de oxidación del segundo reactor (II, I), las corrientes de gas son intercambiadas de modo que el segundo reactor (II, I) se convierte en el primer reactor que opera en modo caliente, y el primer reactor se convierte en el segundo reactor que opera en modo frío.

6. Proceso de acuerdo con reivindicación 5, en el que está previsto un volumen entre la primera y la segunda zona de cada reactor (I, II), usándose dicho volumen para enfriar el gas generado en la zona de hidrogenación (4) antes del contacto con el catalizador de oxidación directa (11).

7. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador de hidrogenación (4) comprende un elemento GVIII y GVIB depositado sobre alúmina, preferiblemente es un catalizador de CoMo/alúmina.
- 5 8. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador de oxidación directa (11) se selecciona entre los catalizadores que consisten en óxido de titanio, catalizadores que contienen (o que consisten en) Fe, CoMo o NiMo soportados sobre óxido de titanio, catalizadores que contienen (o que consisten en) cobre soportado sobre óxido de titanio o alúmina, catalizadores que contienen un oxisulfuro de un metal de transición seleccionado de Fe, Cu, Ni, Cr, Mo y W, soportado en carburo de silicio.
- 10 9. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la primera etapa de hidrogenación (I, III) opera en presencia de un exceso de hidrógeno de 1 a 5 % en volumen con respecto a las cantidades estequiométricas totales de los componentes a hidrogenar, y la etapa de oxidación directa se lleva a cabo en presencia de un exceso de oxígeno de 0,1 a 4 % en volumen con respecto a la cantidad estequiométrica de los componentes a oxidar.
- 15 10. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el hidrógeno es producido en el sitio por un generador de gas reductor (30) alimentado con gas natural (31) y aire (32) en cantidad subestequiométrica.
- 20

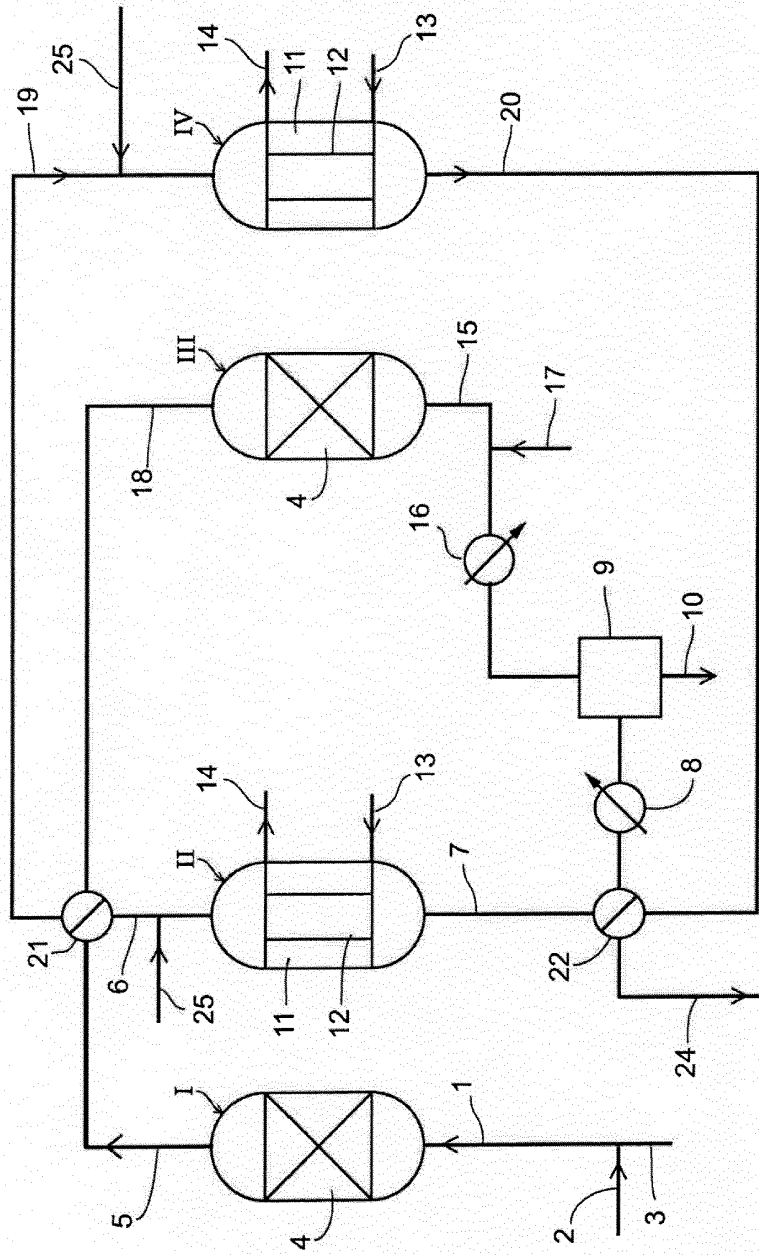


Fig. 1

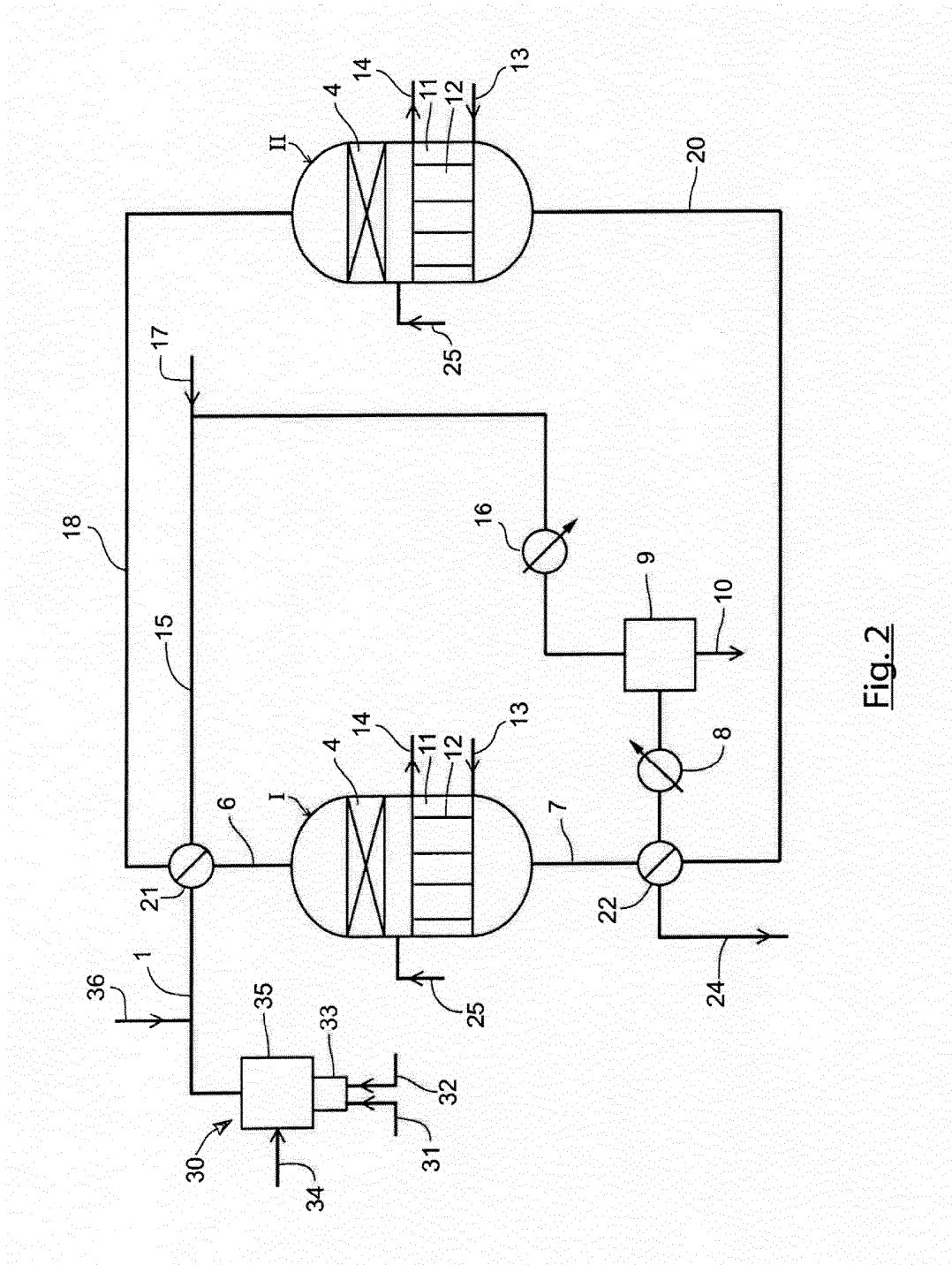


Fig.2