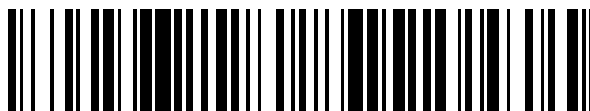


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 090**

51 Int. Cl.:

**C10G 19/08** (2006.01)

**B01D 53/52** (2006.01)

**B01D 53/78** (2006.01)

**B01D 53/96** (2006.01)

**C10L 3/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2018 E 18158558 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2019 EP 3369800**

54 Título: **Proceso mejorado para regenerar una solución alcalina utilizada en un proceso para extraer compuestos sulfurosos que no comprenden una etapa de lavado**

30 Prioridad:

**01.03.2017 FR 1751677**

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

**16.07.2020**

73 Titular/es:

**AXENS (100.0%)  
89 Bd. Franklin Roosevelt, B.P. 50802  
92508 Rueil-Malmaison Cedex , FR**

72 Inventor/es:

**BESNAULT, JEAN-MICHEL;  
DO, MAI PHUONG y  
FERRERO, SEBASTIEN**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 774 090 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 mejorado para regenerar una solución alcalina utilizada en un proceso para extraer compuestos sulfurosos que no comprenden una etapa de lavado

5 La invención se refiere al campo de la extracción de compuestos de azufre tales como mercaptanos, COS, H<sub>2</sub>S o CS<sub>2</sub> de una fracción de hidrocarburos. Esta extracción selectiva se lleva a cabo poniendo en contacto la fracción de hidrocarburos en fase líquida con una solución alcalina, por ejemplo hidróxido de sodio, para formar especies de tipo mercaptídico y sales. Después de la extracción, la solución alcalina cargada con mercáptidos se regenera.

10 La regeneración de la solución alcalina consiste en una reacción de oxidación exotérmica en presencia de un catalizador que convierte las especies de tipo mercaptídico en disulfuros. Dichos disulfuros constituyen una fase de hidrocarburo escasamente soluble en la solución alcalina. La separación de los efluentes del reactor produce, por un lado, una solución alcalina parcialmente regenerada, y por otro, una fase de hidrocarburos rica en disulfuros.

15 La solución alcalina parcialmente regenerada se puede usar directamente de nuevo en la sección de extracción, o se puede tratar para extraer los disulfuros residuales que contiene antes de volver a introducirla en el extractor.

20 El proceso según la invención consiste en mejorar el proceso para la regeneración de la solución alcalina, reduciendo el exceso de solución alcalina utilizada para controlar el aumento de temperatura debido a la reacción de oxidación. El proceso según la invención permite así reducir la cantidad de solución alcalina en la sección de regeneración y, por lo tanto, reducir la inversión, los costes operativos, el inventario de la solución alcalina y el catalizador en la sección de regeneración. Al final, el proceso de acuerdo con la invención hace posible aumentar la eficiencia energética del proceso.

25 Los procesos de eliminación de mercaptano se utilizan en refinerías para fracciones de hidrocarburos que comprenden esencialmente fracciones ligeras que van desde la fracción de metano hasta la de queroseno para transformarlas en productos recuperables. De hecho, la presencia de mercaptanos hace que el hidrocarburo sea oloroso e inestable con una tendencia a formar sulfuro de hidrógeno. Los mercaptanos se encuentran en una gran cantidad de materias primas de hidrocarburos, entre las cuales se pueden mencionar materias primas resultantes de la destilación de petróleo crudo, por ejemplo, GLP, nafta, gasolina o queroseno, o materias primas resultantes de la extracción de gases de campo o extracción de petróleo de esquisto bituminoso. Además, las cargas en cuestión también pueden provenir de una unidad de craqueo. Esta lista no es exhaustiva.

35 Descripción resumida de las figuras

La Figura A muestra el diagrama de la sección de regeneración de la solución alcalina usada de la sección para extraer compuestos de azufre de acuerdo con la técnica anterior.

40 La Figura B muestra el diagrama de la sección de regeneración de la solución alcalina usada procedente de la sección de extracción según la invención en una primera variante.

La Figura C representa el diagrama de la sección de regeneración de la solución alcalina usada procedente de la sección de extracción según la invención en una segunda variante.

45 La Figura D muestra el diagrama de la sección de regeneración de la solución alcalina usada procedente de la sección de extracción según la invención en una tercera variante.

Examen de la técnica anterior

50 La extracción de compuestos de azufre de una fracción de hidrocarburos (gasolina, GLP, etc.) mediante extracción líquido-líquido con una solución alcalina es bien conocida en el estado de la técnica. Cuando la mayoría de las especies de azufre son mercaptanos, o tioles, un tipo de proceso muy extendido consiste en llevar a cabo una extracción preferente a contra corriente de las especies de azufre utilizando una solución alcalina acuosa, generalmente hidróxido de sodio, que gira en bucle a través del proceso, como se describe en la patente US 4.081.354.

55 La solución alcalina que sale de la sección de extracción se denomina solución alcalina enriquecida en compuestos de azufre y se envía a la sección de regeneración. En el resto del texto la denominamos solución alcalina a regenerar o solución alcalina regenerada o usada.

60 En la sección de regeneración, la solución alcalina a regenerar se pone en contacto en el reactor de oxidación con un agente oxidante, generalmente aire u oxígeno puro, o un gas oxidante, en presencia de un catalizador disuelto, por ejemplo, a base de ftalocianina de cobalto para convertir especies de tipo mercaptídico en disulfuros.

65 Los mercáptidos pueden definirse generalmente como sales de mercaptano, que contienen el ion RS<sup>-</sup>, donde R es un grupo alquilo o arilo.

Los parámetros asociados con la reacción de oxidación se seleccionan para oxidar casi todos los mercáptidos

presentes en la solución alcalina a disulfuros que son escasamente solubles en la fase alcalina. Opcionalmente, la solución alcalina se puede poner en contacto simultáneamente en el reactor de oxidación con una fracción de hidrocarburo que contiene poco o ningún compuesto de azufre, habitualmente un hidrocarburo desulfurado como una fracción de nafta o una fracción de gasolina desulfurada en el que se disuelven los disulfuros formados por la reacción.

La reacción de oxidación es exotérmica y se debe controlar la temperatura del fluido del proceso en el reactor de oxidación. En los procesos de acuerdo con la técnica anterior, el medio de enfriamiento utilizado es una tubería que permite recircular al menos parte de la solución alcalina regenerada desde la salida de la sección de regeneración hasta la entrada de la sección de regeneración, "evitando", es decir, eludiendo por completo la sección de extracción. Por lo tanto, un exceso de solución alcalina regenerada alimenta el reactor de oxidación y se utiliza para absorber parte del calor liberado por la reacción de oxidación, lo que hace posible controlar el aumento de temperatura en el reactor de oxidación.

En el resto del texto, la cantidad de solución alcalina utilizada para controlar el aumento de temperatura en el reactor se denominará "solución alcalina en exceso".

Más precisamente, este exceso se denomina "exceso de solución alcalina recirculada" cuando la solución alcalina utilizada para controlar el aumento de la temperatura del reactor proviene de una tubería de recirculación interna a la sección de regeneración. A medida que aumenta el contenido de compuestos de azufre en la alimentación, el exceso de solución alcalina utilizada para absorber las calorías liberadas por la reacción de oxidación aumenta y se vuelve relativamente grande en comparación con la cantidad de solución alcalina usada de la extracción.

El exceso de solución alcalina utilizada en el reactor de oxidación tiene un impacto en la cantidad total de solución alcalina que circula en la sección de regeneración. Esta cantidad total influye en el inventario de solución alcalina en la sección de regeneración, y por lo tanto, en el coste de las inversiones y el coste de las operaciones.

El documento WO 2005/121279 A1 desvela un aparato y proceso para extraer compuestos de azufre de una corriente de hidrocarburos.

Ninguno de los documentos de la técnica anterior desvela una solución que permita reducir el exceso de solución alcalina utilizada para controlar el aumento de la temperatura del reactor, al tiempo que conserva una exotermicidad idéntica en el reactor de oxidación.

La invención difiere de la técnica anterior en que:

- Se reduce el caudal de la solución alcalina en la sección de regeneración en comparación con la técnica anterior.
- Se reduce el tamaño del equipo, se minimiza la inversión y se mejora el rendimiento energético del proceso.
- Se reduce el inventario de la solución alcalina de la unidad, lo que reduce el consumo y la purga de la solución alcalina durante las fases transitorias, por ejemplo, iniciar y detener la unidad.
- Se reduce el inventario de catalizador de la unidad, lo que reduce el consumo de catalizador y la purga durante las fases transitorias, por ejemplo, iniciar y detener la unidad.
- Se mejora el control de la exotermicidad en el reactor de oxidación.

Descripción resumida de la invención

La presente invención consiste en mejorar el proceso para la regeneración de la solución alcalina, reduciendo el exceso de solución alcalina recirculada, mientras se conserva una exotermicidad idéntica en el reactor de oxidación de dicha sección de regeneración.

Según la invención, para controlar la temperatura del reactor de oxidación preferiblemente se usa como medio de enfriamiento un exceso de solución alcalina recirculada que consiste en una solución alcalina parcialmente regenerada. Dicha solución parcialmente regenerada está agotada en mercáptidos, pero contiene disulfuros residuales. Por ejemplo, puede ser una solución alcalina tal como sale del reactor de oxidación, después de la separación de la fase de hidrocarburos rica en disulfuros y el enfriamiento.

De hecho, a la salida del reactor de oxidación, la fase alcalina se separa de la fase de hidrocarburos rica en disulfuros. Dicha fase está constituida únicamente por disulfuros, o por una fracción de hidrocarburos rica en disulfuros, si una fracción de hidrocarburos se ha inyectado simultáneamente en el reactor de oxidación que da lugar a la disolución de los disulfuros en esta fracción.

La solución alcalina, resultante de la separación, ya no contiene mercáptidos sino disulfuros residuales del orden de 200 ppm (peso). Se denomina solución alcalina parcialmente regenerada o, en caso de que la solución alcalina sea hidróxido de sodio, hidróxido de sodio parcialmente regenerado.

Después de la separación, dicha solución alcalina parcialmente regenerada se enfría y puede usarse nuevamente en la sección de extracción.

5 La solución alcalina que sale de la sección de regeneración se denomina solución alcalina regenerada o solución alcalina agotada en compuestos de azufre ("Lean caustic" según la terminología inglesa). En el resto del texto la denominamos solución alcalina regenerada.

10 La invención se puede usar ventajosamente en el contexto de una unidad de "descongestionamiento", es decir un aumento en su capacidad de producción.

Por lo tanto, la presente invención consiste en un proceso para la regeneración de una solución alcalina usada utilizada en una unidad para extraer compuestos de azufre de cualquier fracción de hidrocarburo.

15 El proceso para la regeneración de la solución alcalina usada según la invención comprende la siguiente secuencia de etapas:

20 a) la solución alcalina usada a regenerar se envía a un reactor de oxidación (4) en el que se pone en contacto con un agente oxidante (5) y un catalizador (3), y opcionalmente con una fracción de hidrocarburos, dicha solución alcalina usada que se ha calentado previamente por medio del intercambiador (2) a una temperatura habitualmente entre 40 °C y 50 °C, y en la que el aumento de temperatura se controla mediante un medio de enfriamiento que consiste en un exceso de solución alcalina enviada directamente a dicho reactor, en uno o más puntos.

b) los efluentes del reactor de oxidación (4) se envían a un separador (8) del cual se extrae una fase de hidrocarburos rica en disulfuros (10) y una solución alcalina parcialmente regenerada (11),

25 c) la solución alcalina parcialmente regenerada (11) de la etapa b) se enfría a una temperatura menor o igual a 45 °C.

Según una primera variante, el proceso comprende además la etapa siguiente:

30 d) la solución alcalina parcialmente regenerada enfriada (15) de c) se divide en dos corrientes:

- una primera corriente (22a) que constituye el exceso de solución alcalina recirculada y que se devuelve al reactor de oxidación (4) y,
- una segunda corriente (22b).

35 Según otra variante preferida, el exceso de solución alcalina consiste en una solución alcalina fresca.

Según otra variante, el punto o puntos de introducción del exceso de solución alcalina en el reactor de oxidación (4) están provistos de un medio de distribución o un medio de mezcla.

40 Según otra variante, el punto o puntos de introducción del exceso de solución alcalina en el reactor de oxidación (4) se colocan de manera que permita controlar el aumento de temperatura de dicho reactor.

45 Generalmente, el catalizador utilizado en el reactor de oxidación es del tipo de ftalocianina de cobalto o de vanadio. Generalmente, el catalizador utilizado en el reactor de oxidación se añade a la solución alcalina en la entrada del reactor de oxidación para alcanzar una concentración de catalizador en la solución alcalina de entre 10 y 1000 ppm en peso, preferiblemente entre 10 y 500 ppm en peso. El reactor de oxidación (4) puede equiparse con un medio de enfriamiento adicional (23), además de la inyección del exceso de solución alcalina. El exceso de solución alcalina se puede enfriar a una temperatura al menos 5 °C inferior a la de la solución alcalina parcialmente regenerada enfriada (15) antes de volver al reactor de oxidación (4).

50 En el proceso de regeneración de acuerdo con la presente invención, la fracción de hidrocarburo tratada en la unidad de extracción de compuestos de azufre puede oscilar de metano a queroseno.

La instalación para regenerar una solución alcalina usada utilizada en una unidad para extraer compuestos que contienen azufre de una fracción de hidrocarburo, de acuerdo con la invención, comprende al menos:

55 – un equipo (2) que permite calentar la solución alcalina usada antes de su introducción en el reactor de oxidación (4), a una temperatura entre 40 °C y 50 °C,

60 – un reactor de oxidación (4), en el que la solución alcalina usada se pone en contacto con un agente oxidante (5) y un catalizador (3),

– una tubería que permite inyectar un exceso de solución alcalina directamente en el reactor de oxidación (4), en uno o más puntos, que constituyen los medios de enfriamiento utilizados para controlar el aumento de temperatura de dicho reactor,

65 – un separador (8) alimentado por el efluente del reactor de oxidación (4), del cual se extrae una fase de

hidrocarburos rica en disulfuros (10), y una solución alcalina parcialmente regenerada (11),

- medios de enfriamiento (14) para enfriar la solución alcalina parcialmente regenerada (11) desde el separador a una temperatura menor o igual a 45 °C.

5 Según una primera variante de la instalación para regenerar la solución alcalina usada de acuerdo con la invención, la tubería que permite inyectar el exceso de solución alcalina directamente en el reactor de oxidación (4) se suministra con una solución alcalina fresca.

10 Según otra variante de la instalación para regenerar la solución alcalina usada según la invención, la tubería que permite que el exceso de solución alcalina se inyecte directamente en el reactor de oxidación (4) se suministra con una solución alcalina parcialmente regenerada (22a), resultante de la división en dos corrientes de la solución alcalina parcialmente regenerada enfriada (15):

- 15 – una primera corriente (22a) que constituye el exceso de solución alcalina recirculada y que se devuelve al reactor de oxidación (4),

- una segunda corriente (22b)

20 Según otra variante de la instalación para regenerar la solución alcalina usada según la invención, el reactor de oxidación está equipado con un medio de enfriamiento adicional (23).

25 Según otra variante de la instalación de regeneración de solución alcalina utilizada según la invención, un medio de enfriamiento adicional hace posible enfriar el exceso de solución alcalina recirculada a una temperatura al menos 5 °C inferior a la de la solución alcalina parcialmente regenerada enfriada (15).

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

30 La presente invención se refiere a un proceso para extraer compuestos de azufre presentes en una fracción de hidrocarburos, en caso de que la mayoría de las especies de azufre sean mercaptanos, denotados como RSH, por ejemplo, metanotiol  $\text{CH}_3\text{SH}$ , etanotiol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ , propanotiol  $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ , y donde también pueden estar presentes otras especies de azufre, como el sulfuro de hidrógeno  $\text{H}_2\text{S}$  o el oxisulfuro de carbono  $\text{COS}$ .

35 La carga de la solución alcalina usada a tratar se introduce continuamente a la sección de regeneración y se devuelve continuamente a la sección de extracción. Opcionalmente puede provenir de diferentes secciones de extracción separadas y volver a ella después de la regeneración. En la sección de regeneración, la solución alcalina se suministra y purga de manera discontinua (proceso en lotes o discontinuo) o de forma permanente (proceso continuo) para mantener su calidad constante.

40 Según la invención, el exceso de solución alcalina parcialmente regenerada recirculada al reactor de oxidación para controlar el aumento de temperatura generalmente está disponible a una temperatura menor o igual a 45 °C, habitualmente entre 10 y 45 °C, preferiblemente entre 35 °C y 45 °C, aguas abajo de los medios de enfriamiento (14), habitualmente un intercambiador.

45 En general, la purga de la solución alcalina parcialmente regenerada, y el relleno de la solución alcalina fresca correspondiente se llevan a cabo antes de enfriar (14). Este suministro y esta purga pueden ser continuos o intermitentes. Por lo tanto, el exceso de solución alcalina recirculada también puede ser una mezcla de solución alcalina fresca y solución alcalina parcialmente regenerada.

50 De acuerdo con una primera variante de la invención, un exceso de solución alcalina (22a) se envía al reactor de oxidación, directamente en uno o más puntos de dicho reactor.

55 Cada punto de inyección puede estar equipado ventajosamente con un dispositivo de distribución, como una rampa de inyección, u opcionalmente un dispositivo de mezcla, del tipo de caja de enfriamiento. Hablamos de una caja de "quench" en la terminología anglosajona. Un dispositivo de distribución permite distribuir el exceso de solución alcalina de manera homogénea en el reactor. Un dispositivo de mezcla también permitirá mezclar el exceso de solución alcalina y la corriente contenida en el reactor. Cada punto de inyección puede equiparse con otro tipo de dispositivo equivalente. El reactor de oxidación puede estar provisto de uno o más termopares o cualquier medio equivalente para medir la temperatura, con el fin de ajustar el exceso de caudal(es) de solución alcalina a introducir en cada uno de los puntos de inyección, de acuerdo con una ley que permita controlar el aumento de la temperatura en el reactor.

65 La velocidad de inyección de la solución alcalina recirculada puede controlarse utilizando las mediciones de temperatura ubicadas aguas arriba y aguas abajo del reactor de oxidación.

El exceso de solución alcalina inyectada en el reactor puede provenir de una recirculación de solución alcalina o de

una corriente proveniente del exterior de la sección de regeneración.

Según una tercera variante de la invención, el reactor de oxidación está provisto de un medio de enfriamiento adicional, habitualmente un equipo (23) que permite enfriar directamente la corriente en circulación en el reactor de oxidación (4) para reducir aún más el exceso de solución alcalina utilizada.

Este equipo (23) habitualmente puede ser un intercambiador o cualquier medio equivalente, por ejemplo, un intercambiador lateral, un pasador o un serpentín instalado en el reactor, un reflujo circulante, o una camisa doble alrededor del reactor. Esta lista no es exhaustiva. El fluido refrigerante puede ser una corriente interna a la unidad, o una corriente externa a la unidad o una utilidad fría, por ejemplo agua, o un fluido refrigerante específico. Esta tercera variante es compatible con la primera variante y la segunda variante de la presente invención.

Según otra variante de la invención, el exceso de solución alcalina recirculada se puede enfriar, por medios de enfriamiento adicionales tales como un intercambiador o equipo equivalente adicional, a una temperatura al menos 5 °C inferior a la solución alcalina parcialmente regenerada enfriada (15), habitualmente a una temperatura entre 10 °C y 40 °C, preferiblemente entre 10 °C y 35 °C.

Por último, según otra variante de la invención, el exceso de solución alcalina se reemplaza por la adición de un exceso de agente oxidante, por ejemplo aire u oxígeno corriente arriba o directamente en el reactor de oxidación mediante al menos una inyección.

Las diferentes variantes de la invención se pueden combinar durante el diseño de la unidad. Se pueden operar simultánea o alternativamente. Por lo tanto, la unidad puede estar provista, por un lado, de una tubería de recirculación que permita enviar un exceso de solución alcalina recirculada a uno o más puntos del reactor de oxidación (4) y, por otro, de un reactor de oxidación (4) equipado con un equipo de enfriamiento (23).

Según la invención, para un aumento idéntico de la temperatura en el reactor de oxidación, el exceso de solución alcalina en la sección de regeneración se reduce en comparación con la técnica anterior, lo que hace posible minimizar la inversión necesaria para construir estas unidades y mejorar la eficiencia energética del proceso y, por lo tanto, los costes operativos correspondientes.

Esta parte de la descripción proporciona información sobre la sección de extracción que no es el objeto de la presente invención, pero permite una mejor comprensión de la misma.

La carga a tratar, que comprende compuestos de azufre, puede entrar primero en una sección de pretratamiento que consiste, por ejemplo, en un recinto de pretratamiento precargado con una solución alcalina, habitualmente hidróxido de sodio diluido a una concentración de entre el 2 y el 10 % en peso. La solución alcalina en el recinto de pretratamiento se renueva de acuerdo con un ciclo operativo de entre 3 y 30 días, dependiendo de la antigüedad de la solución. El pretratamiento extrae una cantidad variable de especies de azufre, incluidos los mercaptanos. Dependiendo de las unidades, es posible tener diferentes esquemas de pretratamiento con, por ejemplo, al menos dos pretratamientos operando en paralelo o un sistema de purga continua adicional en esta sección. Esta lista no es exhaustiva.

La carga de hidrocarburos a continuación ingresa a una sección de extracción, convencionalmente una columna de extracción a contracorriente. La fracción de hidrocarburos se introduce en el fondo de la columna. Dicha columna de extracción también se suministra con una solución alcalina regenerada, habitualmente hidróxido de sodio, en la parte superior de la columna. La concentración de hidróxido de sodio se encuentra entonces entre el 5 % y el 25 % en peso, preferiblemente entre el 13 y el 17 % en peso. La solución alcalina también puede contener disolventes orgánicos polares, por ejemplo, dialquil sulfóxido, aminoalcoholes, aminohidroxialquilo, éteres, alquilaminas, alquilpoliaminas, alquilamidas, solas o como una mezcla. La solución alcalina puede contener, más en general, hidróxidos de metales alcalinos, pero también hidróxidos de metales alcalinotérreos y bases débiles.

La función de la sección de extracción es extraer la mayoría de los mercaptanos presentes en la carga de hidrocarburos. De hecho, los mercaptanos forman mercáptidos en presencia de la solución alcalina que se disuelve preferentemente en la solución alcalina acuosa y, en consecuencia, se extrae de la carga de hidrocarburos. La carga de hidrocarburos así refinada sale de la columna en la cabeza de la columna.

La solución alcalina que sale de la sección de extracción se carga con mercáptidos, por ejemplo, especies de tiolato de sodio de tipo RS-Na, correspondientes a los mercaptanos extraídos, disociados y recombinados con los iones de sodio Na<sup>+</sup> si la solución alcalina es hidróxido de sodio.

La oxidación de la solución alcalina cargada con mercáptidos que sale de la extracción puede llevarse a cabo en diferentes tipos de equipos denominados reactor de oxidación (oxydizer en terminología inglesa). Dicho reactor generalmente es un matraz vertical alimentado desde el fondo, diseñado para poner en contacto el agente oxidante, generalmente gaseoso, con la solución alcalina cargada con mercáptidos en la fase líquida, y opcionalmente con una fase de hidrocarburo, también en fase líquida.

La tecnología que se encuentra a menudo para el reactor de oxidación es la de una columna empaquetada, por ejemplo con anillos Raschig o anillos Pall u otros tipos de empaquetamiento. La reacción de oxidación es exotérmica y se debe controlar la temperatura del fluido del proceso en el reactor de oxidación. De hecho, es necesaria una temperatura mínima para que se inicie la reacción de oxidación. Sin embargo, la temperatura del proceso debe controlarse para que se encuentre dentro del rango de operación óptimo.

Las figuras adjuntas son diagramas de la sección de regeneración según la técnica anterior (Figura A) y según la invención en sus diferentes variantes (Figuras B, C y D). Las corrientes o equipos que tienen el mismo significado en la técnica anterior y de acuerdo con la presente invención tienen el mismo número.

La Figura A ilustra el diagrama de la sección de regeneración según la técnica anterior. La corriente de solución alcalina a regenerar (1a) se calienta habitualmente entre 40 y 50 °C y preferiblemente entre 42 y 47 °C en un intercambiador (2), generalmente con vapor industrial, o en un equipo equivalente, antes de la adición de aire a través de la línea (5) y el catalizador a través de la tubería (3) y a continuación la corriente (1c) entra en un reactor de oxidación (4). La presencia de un catalizador disuelto (3) en la solución alcalina promueve la reacción de oxidación de mercáptidos a disulfuros denominados RSSR'. El catalizador utilizado puede ser de la familia de las ftalocianinas. Se pueden usar ftalocianinas de metales tales como cobalto, hierro, manganeso, molibdeno o vanadio. Preferiblemente, se usan ftalocianinas de cobalto o vanadio. Como las ftalocianinas metálicas no son solubles en el medio acuoso, en el reactor de oxidación generalmente se usan sus derivados sulfonados como el trisulfonato o tetrasulfonato de ftalocianina.

También se pueden usar otros catalizadores. El catalizador se añade a la solución alcalina en la entrada del reactor de oxidación para alcanzar una concentración de catalizador en la solución alcalina de entre 10 y 1000 ppm en peso, preferiblemente entre 10 y 500 ppm en peso. Los disulfuros son insolubles en la fase alcalina. Opcionalmente, se inyecta una fracción de hidrocarburo (18) en la solución alcalina usada, por ejemplo aguas arriba del reactor de oxidación (4), a través de la línea (6) en la corriente (1b). Esta corriente de hidrocarburos concentra los disulfuros producidos durante la reacción de oxidación.

La presión en la cabeza del reactor de oxidación está entre 0,1 y 1,0 MPa, preferiblemente entre 0,45 y 0,65 MPa.

El medio multifásico que sale del reactor de oxidación (4) a través de la tubería (7) se envía a un matraz separador (8) ("Disulfures Separator Drum" en terminología inglesa). El matraz separador (8) puede reemplazarse por cualquier medio físico de separación entre una fase gaseosa, una fase de hidrocarburo y una fase acuosa. En dicho matraz, se separan una fase gaseosa, una fase de hidrocarburo rica en especies de azufre de tipo disulfuro que se purga a través de la tubería (10), y una fase de solución alcalina parcialmente regenerada (11) que contiene una cantidad de disulfuros residuales, habitualmente del orden de 200 ppm en peso. El exceso de agente oxidante empobrecido en oxígeno sale del matraz separador (8) a través de la tubería (9).

Parte de la solución alcalina parcialmente regenerada (11) se purga a través de la tubería (12) para mantener constante la concentración de la solución alcalina a fin de mantener la calidad de la extracción. De hecho, parte de la solución alcalina es consumida por las reacciones secundarias que producen en particular sales, por ejemplo sales de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{S}$ . La adición de solución alcalina fresca correspondiente se lleva a cabo a través de la tubería (13a).

Después de purgar y añadir, la solución alcalina parcialmente regenerada se enfría a continuación por un medio de enfriamiento (14), habitualmente un intercambiador que funciona con agua de enfriamiento, o un equipo equivalente, como, por ejemplo, un enfriador de aire o un intercambiador que usa un fluido refrigerante distinto al agua industrial, a una temperatura inferior o igual a 45 °C, preferiblemente entre 35 °C y 45 °C.

La solución alcalina parcialmente regenerada enfriada (15) se divide a continuación en dos corrientes:

- una corriente (19) que puede devolverse a la sección de extracción, y
- una corriente (20) que se envía a la entrada de la sección de regeneración, "evitando", es decir, eludiendo por completo la sección de extracción.

La corriente (20) constituye un exceso de solución alcalina parcialmente regenerada que alimenta el reactor de oxidación y que se utiliza como medio de enfriamiento para absorber parte del calor liberado por la reacción de oxidación y controlar el aumento de temperatura en dicho reactor.

La Figura B ilustra una variante de la presente invención en la que una línea (22a) hace posible devolver un exceso de solución alcalina recirculada al reactor de oxidación (4) para controlar su aumento de temperatura. El punto de introducción de la corriente (22a) se encuentra en el propio reactor de oxidación (4) y puede consistir en uno o más puntos de introducción. En el caso de que se utilicen varios puntos de introducción, opcionalmente es posible variar el exceso de corriente de solución alcalina recirculada en cada uno de los puntos de acuerdo con una ley que

permite controlar el aumento de temperatura en todo el reactor de oxidación (4).

La Figura C ilustra una variante de la presente invención que reduce aún más el exceso de solución alcalina recirculada (22a) utilizada para controlar la temperatura en el reactor de oxidación (4). De hecho, al equipar este reactor con un medio de enfriamiento adicional, como un intercambiador (23) o cualquier otro medio equivalente, es posible reducir aún más el caudal en exceso de solución alcalina recirculada devuelta al reactor de oxidación (4) por la línea (22a).

La Figura D ilustra una variante de la presente invención en la que la reposición de la solución alcalina fresca (13b) se completa directamente en el reactor, en uno o más puntos, y no en el circuito de solución alcalina parcialmente regenerada (11). Esta inyección constituye el medio de enfriamiento que hace posible controlar el aumento de temperatura en el reactor de oxidación (4).

Ejemplos según la invención

La invención se entenderá mejor al leer los ejemplos comparativos que siguen.

Consideramos una unidad para extraer mercaptanos presentes en una fase de hidrocarburos de tipo LPG, una mezcla de alcanos con 2, 3, 4 y 5 átomos de carbono. La carga de hidrocarburos a tratar proviene de una unidad de destilación de condensados. Tiene un rendimiento de 13,2 t/h y la siguiente composición:

Tabla 1: Propiedades de la carga

| Propiedades          |             | % en peso |
|----------------------|-------------|-----------|
| Etano,               | % en peso   | 0,3       |
| Propano              | % en peso   | 18,3      |
| Butano,              | % en peso   | 77,2      |
| Pentano,             | % en peso   | 2,2       |
| <u>Impurezas</u>     |             |           |
| H <sub>2</sub> S,    | ppm en peso | 5000      |
| COS                  | ppm en peso | 225       |
| metil-mercaptanos,   | ppm en peso | 9000      |
| etil-mercaptanos,    | ppm en peso | 5625      |
| propilo-mercaptanos, | ppm en peso | 150       |

Se considerará que está presente una sección de prelavado aguas arriba de la sección de extracción y que el H<sub>2</sub>S y el COS se eliminan allí por completo.

La solución alcalina utilizada para llevar a cabo esta extracción es hidróxido de sodio.

Para todos los ejemplos, el caudal de hidróxido de sodio regenerado (19) que alimenta la sección de extracción es de 3,9 t/h con un contenido de hidróxido de sodio del 15 % en peso y una temperatura de 40 °C. Después de la reacción con los compuestos que contienen azufre, el hidróxido de sodio usado (1a), es decir, enriquecido en compuestos que contienen azufre, obtenido a la salida de la sección de extracción (por lo tanto, a la entrada de la sección de regeneración) tiene un contenido de hidróxido de sodio del 10,7 % en peso y un caudal de 4,1 t/h.

Para todos los ejemplos, el consumo de hidróxido de sodio fresco (13a) es cero y la cantidad de hidróxido de sodio parcialmente regenerado (12) purgado también es cero (operación intermitente de la purga adicional).

Ejemplo 1:

Este ejemplo se realiza de acuerdo con la técnica anterior. El proceso de acuerdo con la técnica anterior está representado por el diagrama de la Figura A. Para controlar el aumento de temperatura en el reactor y obtener una diferencia de temperatura de 9 °C se utiliza un exceso de hidróxido de sodio recirculado de 9,1 t/h que consiste en hidróxido de sodio completamente regenerado a 40 °C "que evita" la sección de extracción por la línea (20) entre la entrada y la salida del reactor de oxidación (4).

El exceso de hidróxido de sodio que "evita" la sección de extracción por la línea (20) se mezcla con el hidróxido de sodio usado procedente de la sección de extracción (1a). La mezcla se calienta a continuación a 45 °C en un intercambiador (2) antes de la adición de aire a través de la línea (5) (0,2 t/h) y del catalizador (3), y a continuación ingresa al reactor de oxidación (4). La cantidad de catalizador inyectado tiene como objetivo mantener una concentración de catalizador de 250 ppm en peso en la solución alcalina que ingresa al reactor.

El reactor de oxidación (4) funciona a 0,59 MPa, en la cabeza del reactor. A la salida del reactor de oxidación, el hidróxido de sodio ya no contiene tiolatos de sodio y está saturado con oxígeno disuelto.

El intercambiador (2) utilizado para calentar la mezcla de hidróxido de sodio usado y la solución alcalina



completamente regenerada a 45 °C consume 70 kW, y el intercambiador (14) para enfriar el hidróxido de sodio parcialmente regenerado, utilizado para enfriarlo de 54 °C a 40 °C, consume 197 kW.

El caudal total de hidróxido de sodio que circula en el reactor de oxidación (4) es de 13,4 t/h.

5

La cantidad de la fase de hidrocarburos rica en disulfuro (10) purgada es de 0,2 t/h.

Ejemplo 2

10 El proceso según la invención se simula según la variante descrita en la Figura B.

El reactor de oxidación (4) funciona bajo las mismas condiciones de presión y temperatura que en el Ejemplo 1.

15 El hidróxido de sodio usado (1a) se calienta a 45 °C en el intercambiador (2) antes de la adición de aire por la línea (5) (0,2 t/h) y del catalizador (3), y a continuación ingresa al reactor de oxidación (4).

Un exceso de hidróxido de sodio recirculado (22a) de 6,7 t/h, que consiste en hidróxido de sodio parcialmente regenerado, se envía directamente al reactor de oxidación (4) para controlar el aumento de temperatura en el reactor y obtener una diferencia de temperatura de 9 °C entre la entrada y la salida del reactor de oxidación (4).

20

El intercambiador (2) utilizado para calentar el hidróxido de sodio enriquecido a 45 °C consume 23 kW, y el intercambiador de enfriamiento (14) de hidróxido de sodio parcialmente regenerado, utilizado para enfriar de 54 °C a 40 °C, consume 161 kW. La ganancia en utilidad para intercambiadores de calor es del 31 % en comparación con la utilidad consumida para este equipo en el Ejemplo 1.

25

El caudal de hidróxido de sodio que circula en el reactor de oxidación y en la entrada del matraz separador (8) es de 11 t/h. Por lo tanto, el caudal que circula en estas secciones se reduce en un 18 % en comparación con el caudal en el Ejemplo 1. El tamaño del equipo en estas secciones, por lo tanto, se reduce en un 18 %, lo que reduce el inventario de catalizador y solución alcalina de la unidad.

30

La cantidad de la fase de hidrocarburos rica en disulfuro (10) purgada es de 0,2 t/h.

Ejemplo 3:

35 El proceso según la invención en esta variante se muestra en la Figura C. Un exceso de hidróxido de sodio recirculado (22a) se fija a 0,1 t/h.

El hidróxido de sodio usado se calienta a 45 °C en un intercambiador (2) antes de la adición de aire a través de la línea (5) (0,2 t/h) y del catalizador (3), y a continuación ingresa al reactor de oxidación (4).

40

El intercambiador (2) consume 23 kW. El reactor de oxidación (4) funciona bajo las mismas condiciones de presión y temperatura que en el Ejemplo 1. El reactor de oxidación está provisto de un serpentín (23) ubicado en el reactor de oxidación y se suministra con agua industrial que permite que el fluido del proceso se enfríe. Este serpentín absorbe 86 kW de calor.

45

El uso del serpentín y el exceso de hidróxido de sodio recirculado (22a) permite controlar el aumento de temperatura en el reactor y obtener una diferencia de 9 °C entre la entrada y la salida del reactor, como en los ejemplos anteriores.

50 El caudal de hidróxido de sodio que circula en el reactor de oxidación (4) y en la entrada del matraz separador (8) es de 4,3 t/h. Por lo tanto, el caudal que circula en estas secciones se reduce en un 68 % en comparación con el caudal en el Ejemplo 1, y en un 61 % en comparación con el caudal en el Ejemplo 2. Por lo tanto, el tamaño del equipo en estas secciones se reduce en consecuencia. El inventario de catalizador y solución alcalina de la unidad también se reducen.

55

El intercambiador de enfriamiento de hidróxido de sodio parcialmente regenerado (14), utilizado para enfriar de 54 °C a 40 °C, consume 63 kW.

60 La ganancia en las utilidades consumidas en la unidad es del 36 % en comparación con las utilidades consumidas en el Ejemplo 1, e idéntica a la del Ejemplo 2.

La cantidad de la fase de hidrocarburos rica en disulfuro (10) purgada es de 0,2 t/h.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la regeneración de una solución alcalina usada utilizada en una unidad para la extracción de compuestos que contienen azufre de una fracción de hidrocarburos, que comprende la siguiente secuencia de etapas:
- 5
- a) enviar la solución alcalina usada a regenerar a un reactor de oxidación (4) en el que se pone en contacto con un agente oxidante (5) y un catalizador (3), y opcionalmente con una fracción de hidrocarburo, dicha solución alcalina usada que se ha calentado previamente a una temperatura en el rango de 40 °C a 50 °C, y en la que el aumento de temperatura está controlado por un medio de enfriamiento constituido por un exceso de solución alcalina enviada directamente a dicho reactor, en uno o más puntos,
- 10
- b) enviar los efluentes del reactor de oxidación (4) a un separador (8) del cual se extraen una fase de hidrocarburos que es rica en disulfuros (10) y una solución alcalina parcialmente regenerada (11),
- c) enfriar la solución alcalina parcialmente regenerada (11) obtenida de la etapa b) a una temperatura inferior o igual a 45 °C.
- 15
2. El proceso para la regeneración de una solución alcalina usada utilizada en una unidad para la extracción de compuestos que contienen azufre de una fracción de hidrocarburo según la reivindicación 1, que comprende además la etapa siguiente:
- 20
- d) dividir la solución alcalina parcialmente regenerada enfriada (15) obtenida de c) en dos corrientes:
- una primera corriente (22a) que constituye el exceso de la solución alcalina recirculada y que se envía al reactor de oxidación (4), y
  - una segunda corriente (22b).
- 25
3. El proceso para la regeneración de una solución alcalina usada según la reivindicación 1, en el que el exceso de solución alcalina está constituido por una solución alcalina fresca.
4. El proceso para la regeneración de una solución alcalina usada según la reivindicación 1, en el que el punto o puntos para la introducción del exceso de solución alcalina en el reactor de oxidación (4) están provistos de un medio de distribución o un medio de mezcla.
- 30
5. El proceso para la regeneración de una solución alcalina usada según la reivindicación 1, en el que el punto o puntos para la introducción del exceso de solución alcalina en el reactor de oxidación (4) se colocan de tal manera que permitan controlar el aumento de la temperatura de dicho reactor de oxidación.
- 35
6. El proceso para la regeneración de una solución alcalina usada según la reivindicación 1, en el que el catalizador empleado en el reactor de oxidación (4) es del tipo de ftalocianina de cobalto o vanadio.
- 40
7. El proceso para la regeneración de una solución alcalina usada según la reivindicación 1, en el que el catalizador empleado en el reactor de oxidación se añade a la solución alcalina en la entrada al reactor de oxidación de tal manera que se obtenga una concentración de catalizador en la solución alcalina en el rango de 10 a 1000 ppm en peso, preferiblemente en el rango de 10 a 500 ppm en peso.
- 45
8. El proceso para la regeneración de una solución alcalina usada según la reivindicación 1, en el que el reactor de oxidación (4) está equipado con un medio de enfriamiento suplementario (23).
9. El proceso para la regeneración de una solución alcalina usada según la reivindicación 1, en el que el exceso de solución alcalina se enfría a una temperatura que es al menos 5 °C inferior a la de la solución alcalina parcialmente regenerada enfriada (15) antes de ser devuelta al reactor de oxidación (4).
- 50
10. El proceso para la regeneración de una solución alcalina usada según la reivindicación 1, en el que la fracción de hidrocarburo tratada en la unidad para la extracción de compuestos que contienen azufre oscila de metano o queroseno.
- 55
11. Una instalación para la regeneración de una solución alcalina usada utilizada en una unidad para la extracción de compuestos que contienen azufre de una fracción de hidrocarburos, que comprende al menos:
- un equipo (2) que permite calentar la solución alcalina usada antes de introducirla en el reactor de oxidación a una temperatura comprendida entre 40 °C y 50 °C,
  - un reactor de oxidación (4) en el que la solución alcalina usada se pone en contacto con un agente oxidante (5) y un catalizador (3),
  - una tubería para inyectar un exceso de solución alcalina directamente en el reactor de oxidación (4) en uno o más puntos, que constituyen los medios de enfriamiento utilizados para controlar el aumento de temperatura de dicho reactor,
  - un separador (8) alimentado con el efluente obtenido del reactor de oxidación (4), del cual se extrae una fase de
- 60
- 65

hidrocarburos que es rica en disulfuros (10) y una solución alcalina parcialmente regenerada (11),

un medio de enfriamiento (14) para enfriar la solución alcalina parcialmente regenerada (11) obtenida del separador a una temperatura inferior o igual a 45 °C.

5 12. La instalación para la regeneración de una solución alcalina usada según la reivindicación 11, en la que la tubería para inyectar el exceso de solución alcalina directamente en el reactor de oxidación (4) se suministra con una solución alcalina fresca.

10 13. La instalación para la regeneración de una solución alcalina usada según la reivindicación 11, en la que la tubería para inyectar el exceso de solución alcalina directamente en el reactor de oxidación (4) se suministra con una solución alcalina parcialmente regenerada (22a) resultante de la división en dos corrientes de la solución alcalina parcialmente regenerada enfriada (15):

- 15 - una primera corriente (22a) que constituye el exceso de solución alcalina recirculada y que se devuelve al reactor de oxidación (4),  
- una segunda corriente (22b).

20 14. La instalación para la regeneración de una solución alcalina usada según la reivindicación 11, en la que el reactor de oxidación (4) está equipado con un medio de enfriamiento suplementario (23).

15. La instalación para la regeneración de una solución alcalina usada según la reivindicación 11, en la que se usa un medio de enfriamiento suplementario para enfriar el exceso de solución alcalina recirculada a una temperatura que es al menos 5 °C inferior a la de la solución alcalina parcialmente regenerada enfriada (15).

25

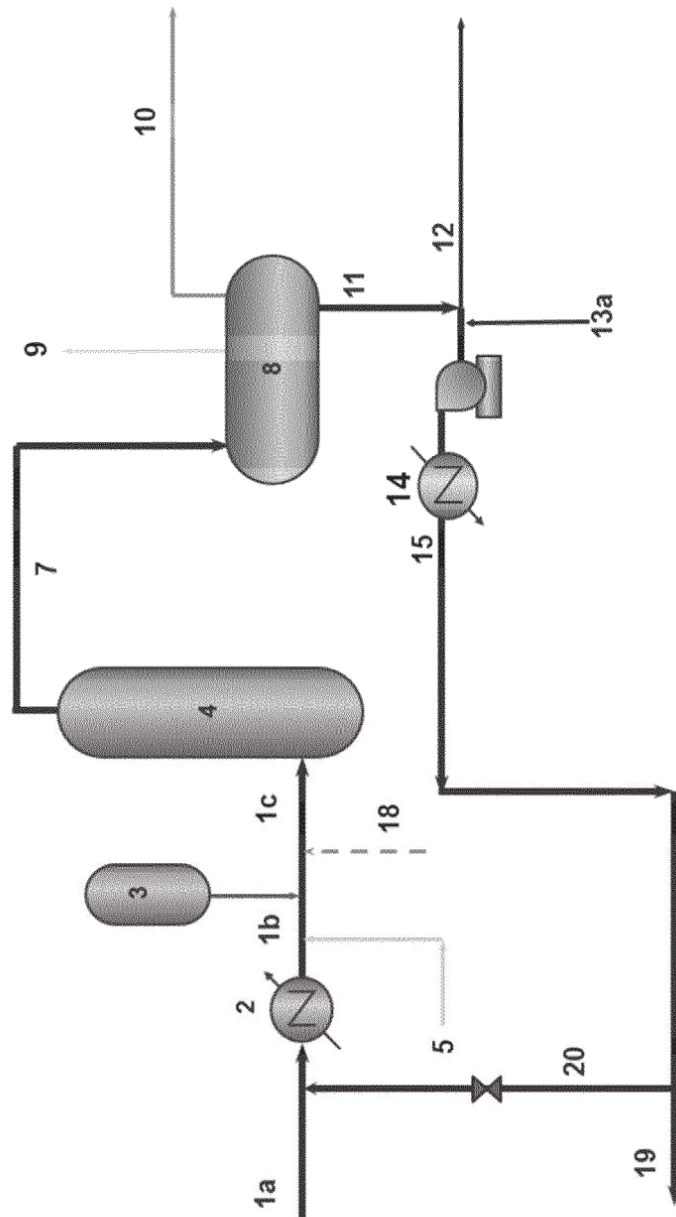


Figura A (Técnica anterior)

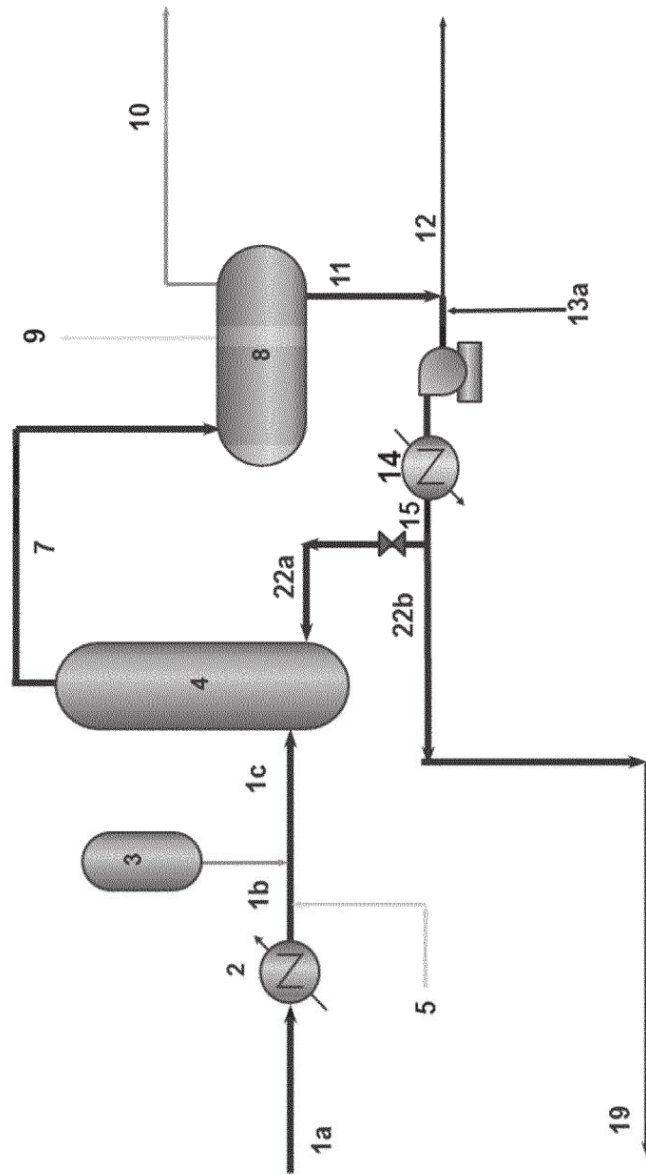


Figura B

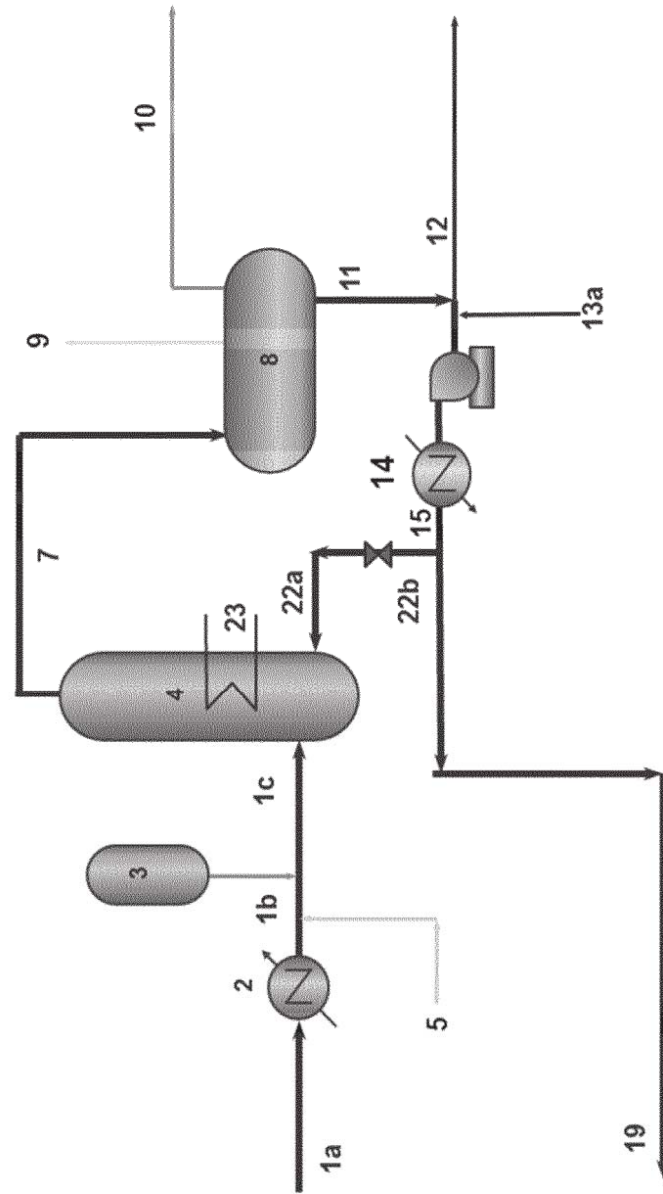


Figura C

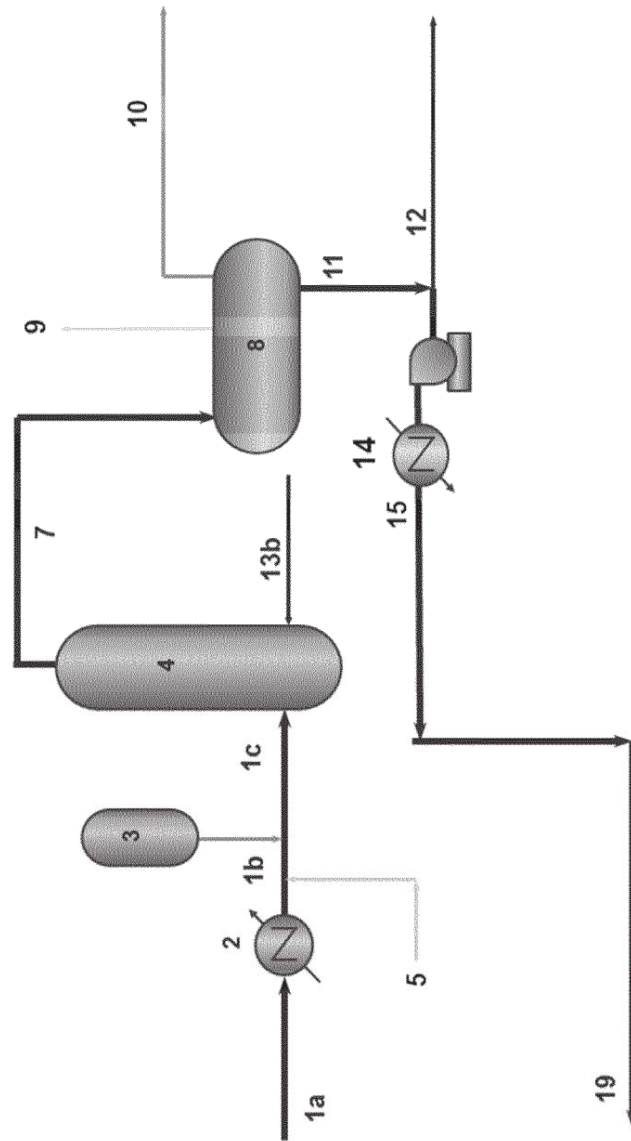


Figura D