

26 AGO. 1959

P - 18.557.-

Folio 29569

251236

251.236



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

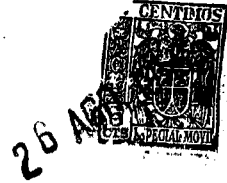
a nombre de SIMON-CARVES LIMITED, entidad británica, establecida en Bird Hall Lane, Cheadle Heath, Stockport, Cheshire, Inglaterra, por:

"UN METODO DE TRATAR GASES COMBUSTIBLES".

La presente invención tiene por objeto un método perfeccionado de purificación de gases combustibles, tales como el gas de hulla, mediante el cual se eliminan, además del sulfuro de hidrógeno, los compuestos orgánicos de azufre, tales como el disulfuro de carbono, oxisulfuro de carbono, mercaptanes y compuestos en anillo, tales como el tiofeno, y al mismo tiempo se reduce el contenido de monóxido de carbono a valores pequeños o insignificantes, de modo que se reduce la toxicidad del gas.

El sulfuro de hidrógeno se elimina fácilmente de las corrientes de gas por medio de masas de contacto en frío o en ca-

951236



liente capaces de formar sulfuros sólidos de reducida presión de vapor. En ciertas circunstancias, tales contactos catalizarán la conversión de compuestos orgánicos de azufre en sulfuro de hidrógeno. Esta conversión es de lo más eficaz si el sulfuro de hidrógeno así formado se fija simultáneamente en el catalizador como sulfuro sólido. Esto acelera la descomposición de los compuestos orgánicos de azufre e impide la formación de compuestos orgánicos de azufre a partir del sulfuro de hidrógeno por reacción inversa.

El vapor de agua aumentará la presión de vapor del sulfuro de hidrógeno sobre el sulfuro sólido. Por lo tanto, si se utiliza vapor de agua para convertir parte del monóxido de carbono en hidrógeno y dióxido de carbono, la reacción de desulfuración resultará correspondientemente perjudicada.

Ahora bien, se ha descubierto que si se utiliza un catalizador activo a temperaturas relativamente bajas, las proporciones de entrada de vapor de agua se pueden mantener lo bastante bajas para obtener una buena eliminación de azufre, procurando al mismo tiempo la conversión de cantidades aceptables de monóxido de carbono. Si se hace proseguir la reacción a presión elevada, el catalizador tenderá a retener más sulfuro de hidrógeno y, por tanto, podrá utilizarse más vapor de agua para convertir monóxido de carbono.

Conforme a la invención, un método de tratamiento de gases combustibles comprende la etapa de eliminar de los mismos monóxidos de carbono al mismo tiempo que de los mismos se eliminan compuestos de azufre.

El gas se trata con vapor de agua a una temperatura de 200° a 800°C, pero preferiblemente de 350° a 500°C, en presencia de un catalizador, para la descomposición de compuestos orgánicos de azufre y para la conversión de monóxido de carbono. La absorción



251236

de sulfuro de hidrógeno se produce bien en el catalizador de conversión o bien en un absorbente independiente mezclado con él. El porcentaje de vapor de agua se ajusta para mantener al mínimo la presión de vapor de sulfuro de hidrógeno libre sobre el catalizador. Si la conversión de monóxido de carbono en una sola etapa no es suficiente, puede inyectarse vapor de agua en una segunda etapa para sustituir el convertido en la primera etapa, pudiendo entonces ser eliminado más monóxido de carbono. Esta segunda etapa dará lugar asimismo a eliminar del gas más compuestos de azufre, orgánicos e inorgánicos, así como a convertir más monóxido de carbono.

Este tratamiento tiene por resultado la conversión de los compuestos orgánicos de azufre en sulfuro de hidrógeno, que es absorbido juntamente con el sulfuro de hidrógeno ya presente en el gas, y tiene por resultado asimismo la conversión simultánea del monóxido de carbono en hidrógeno y dióxido de carbono.

Un catalizador adecuado es el óxido de hierro, que sirve también de absorbente del sulfuro de hidrógeno. El óxido de hierro puede ir mezclado con otras sustancias químicas, tales como compuestos de manganeso, cromo o cobre, que contribuyen a provocar las reacciones. El catalizador puede ser uniforme o estar absorbido en un soporte poroso o refractario. El catalizador puede estar en polvo o granulado y puede utilizarse en lecho fijo, en forma fluidificada o en un proceso de carga en movimiento. El gas puede ser suministrado a presión atmosférica o superior. El proceso puede, pues, efectuarse como parte de un sistema de producción de gas a presión elevada, sin necesidad de quitar presión al gas antes de su purificación.

El tratamiento del gas puede llevarse a cabo en una sola vasija de reacción o bien en un número de vasijas de reacción en se-

251236



rie; comprendiendo cada vasija de reacción una o más etapas. Las proporciones de vapor de agua y las temperaturas para cada vasija de reacción, y para cada etapa dentro de ésta, se ajustan con el fin de retener en cada lecho de catalizador el máximo contenido de sulfuro de hidrógeno. El grueso de los compuestos de azufre y del monóxido de carbono se elimina, o convierte, por medio de un absorbente y catalizador relativamente usado o sucio, a elevada temperatura, en la primera etapa o vasija de reacción; completándose el proceso con un absorbente, o absorbentes, y catalizador, o catalizadores, más limpios, a menor temperatura, en sucesivas etapas o vasijas de reacción.

Se ha descubierto que el tiofeno, un compuesto orgánico de azufre presente en el gas y resistente a la mayoría de los tratamientos catalíticos, puede ser eliminado en más de un 50% de su cantidad de entrada para cada espacio de reacción, mientras el sulfuro de hidrógeno esté siendo absorbido por el catalizador. Así, mediante el método indicado más arriba, el gas puede ser esencialmente liberado de tiofeno así como de otros compuestos orgánicos de azufre, resultado que hasta ahora no se ha considerado posible alcanzar en condiciones prácticas de trabajo.

El catalizador y el absorbente sucios pueden ser regenerados inyectando aire y gas de combustión, o aire y vapor de agua, en el lecho caliente a una temperatura de 300° a 1000°C, pero preferiblemente de 400° a 700°C, regulándose el proceso para impedir un recalentamiento del catalizador. El azufre contenido en el absorbente es así eliminado por el vapor o el oxígeno, y los gases obtenidos se utilizan para obtener bien azufre elemental directamente, o bien ácido sulfúrico, como más adelante se describe. La vasija, o vasijas, de reacción que se empleen pueden comprender dos espacios de reacción, o grupos de espacios de reacción, en

251236



paralelo, de los cuales un espacio, o grupo, puede utilizarse para el tratamiento del gas mientras en el otro se regenera el catalizador y el absorbente.

5 El catalizador se regenera mediante tratamiento con una mezcla de vapor de agua y aire, o gas inerte y aire, y la temperatura del catalizador se regula cuidadosamente. Según la relación de vapor/aire empleada, el azufre elemental puede recuperarse directamente de los gases producidos. El vapor de agua forma sulfuro de hidrógeno con el catalizador, y parte de él se quema en el aire dando dióxido de azufre. Cuando estas dos sustancias se encuentran en las proporciones correctas, de ellas se forma azufre elemental. El producto puede utilizarse para la fabricación de ácido sulfúrico o para otros fines ya conocidos. Cuando se utiliza un exceso de aire, el único producto es dióxido de azufre, y éste se puede pasar a una instalación de contacto húmedo para la fabricación de ácido sulfúrico.

10

15

Este proceso puede ser aplicado a gases combustibles de todos los tipos, tales como gas de retorta vertical continuo, gas de horno de coque, gas de agua, gas de generador, gas pobre, gas de aceite catalítico, y similares. Mediante ajuste de la relación vapor/gas, el procedimiento puede emplearse para obtener, partiendo de los gases crudos mencionados, un gas de cualquier relación de hidrógeno a monóxido de carbono que se desee, tal como para la producción de amoníaco, de fertilizantes o de gas de síntesis purificado para la síntesis de hidrocarburos; teniendo en cuenta que un aumento de la proporción de vapor de agua da lugar a la conversión de una mayor proporción de monóxido de carbono. El procedimiento puede aplicarse a gas combustible que contenga sulfuro de hidrógeno además de sulfuro orgánico y monóxido de carbono, o bien a gas combustible que haya sido liberado o despojado de la mayor par

20

25

30

251236

26



5

te, o la totalidad, de su contenido de sulfuro de hidrógeno. El procedimiento se referiría en este caso a la remoción o eliminación del sulfuro de hidrógeno residual y del grueso del sulfuro orgánico del gas combustible, además de a la conversión del monóxido de carbono y la obtención de un gas combustible parcialmente destoxificado.

10

Mediante el tratamiento descrito, el gas combustible puede ser liberado del azufre, de las sustancias formadoras de gomas y de los compuestos no saturados, en grado suficiente para hacerlo adecuado para la conversión del monóxido de carbono residual en metano por medio de hidrógeno sobre un catalizador de níquel, que puede ser regenerado después de ensuciado. Tal catalizador permanecerá activo, aun con considerable contaminación de azufre, por algún tiempo. La síntesis del metano contribuye a la recuperación de parte de la potencia calorífica perdida en el proceso, y restablece las características originales de combustión del gas combustible.

15

20

La relación vapor/gas puede ajustarse con arreglo a la conversión de monóxido de carbono que se desee, y a la síntesis de metano necesaria, si hay, según la potencia calorífica del gas combustible.

25

Cuando se utilice síntesis de metano, se puede derivar una proporción del gas combustible dejando a un lado la etapa de síntesis de metano, proporción que se agrega después al metano para reducir su potencia calorífica.

30

En cambio, cuando se desee incrementar la potencia calorífica del gas combustible destoxificado, de una manera económica, se puede hacer uso de un material residual tal como el cisco de coque. Este cisco de coque, que tiene poco valor práctico como producto de carbonización, se puede someter a tratamiento en un



236

gasógeno o similar para obtener gas pobre, que es de muy poca potencia calorífica y, como gas, de poco valor comercial. Ahora bien, debido al reducido valor del cisco de coque, este gas puede obtenerse a un coste atractivamente reducido. Si se hace pasar, pues, este gas pobre, primero por una vasija de reacción de desulfuración, como se indica anteriormente con respecto a un gas combustible normal, y después se somete a la síntesis de metano, el metano así obtenido puede utilizarse para enriquecer el gas combustible destoxificado y aumentar su potencia calorífica sin reducir su "limpieza" o relativa inocuidad y sin necesidad de utilizar el gas combustible, más valioso, para la síntesis del metano.

Además del cisco de coque, gases adecuados económicos para la síntesis del metano y subsiguiente uso para enriquecer el gas combustible más costoso, pueden también obtenerse de materiales carbonosos residuales o de desperdicio tales como polvo de carbón, alquitrán, aceite pesado o lodos de petróleo y otros materiales semejantes, capaces de ser sometidos a tratamiento para obtener un gas que contenga hidrógeno y monóxido de carbono, y que tienen poco o ningún valor comercial para otros fines.

Los ejemplos que siguen, de etapas de un proceso de tratamiento de un gas combustible, se dan solamente a título ilustrativo, pero no, en modo alguno, limitativo de la invención:

Ejemplo 1 (eliminación de azufre y monóxido de carbono):

Un gas combustible que contiene aproximadamente 9,2 g de sulfuro de hidrógeno y 0,69 g de azufre orgánico (de los que 0,137 g es tiofeno) por metro cúbico se introduce en la primera etapa de una vasija de reacción a la temperatura de 460°C. La potencia calorífica del gas es de 4075 kcal/cm<sup>3</sup>, y el contenido de



251239,6 AGU

monóxido de carbono es de 18% en volúmen.

Antes de que el gas tome contacto con el primer lecho de catalizador se agregan 10 partes de vapor de agua por cada 100 partes de gas combustible; consumiéndose parte de este vapor de agua en la reacción. El contenido de sulfuro de hidrógeno del gas  
5 desciende a  $0,46 \text{ g/m}^3$ , y el contenido de azufre orgánico cae a  $0,092 \text{ g/m}^3$ , de los que  $0,069 \text{ g/m}^3$  son de tiofeno; siendo el resto del azufre retenido por el catalizador. El contenido de monóxido de carbono en la salida se reduce al 13,2% en volúmen.

El gas pasa entonces a la segunda etapa de reacción, donde se le agregan ahora otras 10 partes de vapor de agua por cada 100 partes originales de gas. El gas procedente de la primera etapa contenía algo de vapor de agua residual, de modo que el contenido actual de vapor de agua es de 15,5% en volúmen. (El vapor de  
10 agua disponible para la reacción se aumenta al disminuir el porcentaje de monóxido de carbono, manteniéndose así en grado óptimo la fuerza de la reacción).

El gas toma contacto con el segundo lecho de catalizador a una temperatura de  $440^{\circ}\text{C}$ , y el contenido de sulfuro de hidrógeno a la salida de esta etapa se reduce a  $0,069 \text{ g/m}^3$ . El contenido  
15 de azufre orgánico es de  $0,046 \text{ g/m}^3$ , de los que  $0,0345 \text{ g/m}^3$  son de tiofeno, y el contenido de monóxido de carbono a la salida se reduce al 8,5%.

En la tercera etapa se vuelven a agregar 10 partes de vapor de agua por cada 100 partes originales de gas lo que, con el  
20 vapor residual procedente de la segunda etapa, da un porcentaje de vapor de agua de 16,8% a la entrada de la tercera etapa. La temperatura de entrada es de  $410^{\circ}\text{C}$ .

En la tercera etapa, el contenido de sulfuro de hidrógeno  
25 se reduce a la salida a menos de  $0,0115 \text{ g/m}^3$ , y el contenido de

251236

26



CONTINUA

azufre orgánico, que es todo tiofeno, se reduce a  $0,0115 \text{ g/m}^3$ . El contenido final de monóxido de carbono a la salida ha bajado al 4,6%. Estas cifras representan las de un gas esencialmente desulfurado y destoxificado.

5 La potencia calorífica del gas final es de  $3680 \text{ kcal/m}^3$ , que puede aumentarse mediante la adición de gas de petróleo líquido, o por síntesis de metano como sigue.

Ejemplo 2 (síntesis del metano y reducción de monóxido de carbono):

10 El gas combustible anterior, que contiene  $0,023 \text{ g/m}^3$  de azufre se pasa a un espacio de reacción que contiene un catalizador regenerable de síntesis del metano, tal como níquel. El contenido de monóxido de carbono de entrada en el gas es de 4,6% en volúmen.

15 Parte del monóxido de carbono que hay en el gas reacciona con el hidrógeno del mismo, en presencia del catalizador, dando metano y aumentando la potencia calorífica del gas a  $3950 \text{ kcal/m}^3$ . El contenido de monóxido de carbono a la salida cae a 2,1% del gas seco, y el azufre orgánico residual se convierte en sulfuro de hidrógeno que necesita ser extraído por lavado del gas antes  
20 de su distribución. El catalizador de níquel exige una regeneración periódica.

25 Como solo se necesita efectuar la síntesis del metano en pequeña cantidad, el gas puede tener un contenido de azufre más elevado, y las temperaturas de reacción ser mayores y los rendimientos menores que para procesos de obtención de mayores concentraciones de metano.

251236



Ejemplo 3 (reducción de azufre orgánico y monóxido de carbono):

Un gas de hulla con un contenido de 0,46 g de azufre orgánico por metro cúbico, y sólo indicios insignificantes de tiofeno, se hace pasar con un 20% de vapor de agua sobre un catalizador de hierro a una temperatura de 450°C.

El contenido total de azufre a la salida del catalizador es de 0,046 g/m<sup>3</sup>, de los que 0,0345 g/m<sup>3</sup> son de sulfuro de hidrógeno, y 0,0115 g/m<sup>3</sup> son de azufre orgánico. El porcentaje de monóxido de carbono a la entrada es de 15%, y a la salida de 3%.

Ejemplo 4 (reducción de disulfuro de carbono y monóxido de carbono):

Un gas combustible que contiene más de 13,7 g de azufre, en forma de disulfuro de carbono, por cada metro cúbico, se pasa sobre un catalizador con un 4% de vapor de agua en volúmen. El contenido de monóxido de carbono es de 12% en volúmen.

A la salida, el contenido de monóxido de carbono se ha reducido al 8,6%, y el contenido de azufre a 0,115 g/m<sup>3</sup>.

Ejemplo 5 (reducción de tiofeno y de monóxido de carbono):

Un gas de hulla que contiene 0,46 g/m<sup>3</sup> de tiofeno y 15% de monóxido de carbono se pasa a través de un catalizador con un 20% en volúmen de vapor de agua. La salida contiene 0,206 g/m<sup>3</sup> de azufre orgánico, en su mayor parte tiofeno, y 3% de monóxido de carbono.

Ejemplo 6 (regeneración de catalizador):

Un catalizador usado que contiene un 20% de azufre fijo, en forma de sulfuro de hierro, se caldea a 700°C, y se hace pasar a su través aire mezclado con un 5% en volúmen de vapor de agua. El gas de salida contiene de 7 a 8% de dióxido de azufre y, después de la regeneración, el catalizador contiene solamente un 0,5% de azufre residual.



271233

26 APR 1953

5 CENTIMOS

Ejemplo 7 (recuperación de azufre elemental):

Un catalizador usado que contiene un 20% de azufre fijo, en forma de sulfuro, se trata con una mezcla de 80 partes de vapor de agua y 20 partes de aire a una temperatura de 450°C. El gas de salida contiene un 1% de dióxido de azufre, y del condensado se puede extraer azufre elemental de más de 98% de pureza; representando esto más de la mitad del azufre contenido en el catalizador usado que, después de la regeneración, no contiene más de un 0,5% de azufre.

Una instalación adecuada para llevar a cabo el proceso de la presente invención es la que se ilustra esquemáticamente en forma de esquema de circulación en el dibujo adjunto. Debe quedar sentado, no obstante, que tal disposición no pretende exponer todas las formas que una instalación de este género puede adoptar convenientemente.

Como se ilustra en el dibujo, la instalación comprende esencialmente dos vasijas de reacción 2 y 3 de tres etapas, dos vasijas de reacción 4 y 5 de síntesis de metano, que se hallan conectadas en serie-paralelo con un transmisor o intercambiador común de calor 6, y un levador de gas 7. La instalación comprende asimismo otro transmisor de calor 8 y un depósito de sedimentación 9.

El gas combustible procedente de una fuente de suministro se pasa a la instalación, llevándolo por un conducto 10 y una válvula 11 de dos direcciones o la entrada de gas 12 del espacio de reacción 2 de tres etapas. Otro conducto 13 cortocircuita o deriva la válvula 11 y lleva por medio de una válvula 14 de dos direcciones a la entrada de gas 15 del espacio de reacción 3 de tres etapas. Un conducto 16 lleva desde la tercera conexión de la válvula 11 de dos direcciones a la entrada del transmisor de calor 8, y otro conducto 17 une la tercera conexión de la válvula 14 de dos

251236



direcciones a través de una parte 16a del conducto 16, con el transmisor de calor 8.

5 Un respiradero 18 del transmisor de calor 8 conduce a la atmósfera, y un conducto 19 une el transmisor de calor 8 con el depósito de sedimentación 9. Un conducto de descarga 20 de lodos lleva a un punto adecuado de descarga desde la base del depósito de sedimentación 9, que está también provisto de un rebosadero de líquido 21.

10 La vasija de reacción 3 está provista de tres lechos catalizadores 22, 23 y 24 verticalmente separados, y la vasija de reacción 3 está provista de tres lechos similares 25, 26 y 27, de catalizador.

15 La salida 28 de la vasija de reacción 2 lleva a través de un conducto 29, una válvula 30 de dos direcciones, otro conducto 31 y una segunda válvula 32 de dos direcciones, a la entrada 33 de una vasija de reacción 4 de síntesis de metano en la que se halla colocado un catalizador 34 de níquel o de otro tipo para síntesis de metano. La salida 35 de la vasija de reacción 4 lleva a través de un conducto 36, en el que hay interpuesta una válvula 20 37 de dos direcciones, a la entrada del transmisor o intercambiador de calor 6.

25 La salida del transmisor de calor 6 lleva a través de un conducto 38 a la base del lavador de gas 7, la salida del cual lleva desde la parte alta del lavador 7, a través de un conducto 39, a un gasómetro u otro recipiente de almacenamiento de gas. El lavador de gas 7 contiene unas mallas o tamices similares 40, de tipo ya conocido, sobre los cuales se dirigen unos chorros de aspersión de líquido procedente de un conducto 41 conectado a una fuente adecuada de suministro.

30 La salida procedente de la vasija de reacción 3 está conec-

251236



5      tada, por medio de conductos similares 43 y 44 y de válvulas de  
dos direcciones 43 y 45, con la entrada 46 de la vasija de reac-  
ción 5 de síntesis de metano, que está provista de un catalizador  
47 de síntesis de metano semejante al catalizador 34. La salida  
48 de la vasija de reacción 5 está conectada al transmisor de ca-  
lor 6 y al lavador 7 por medio de un conducto 49, en el que hay  
una válvula de dos direcciones 50 y una parte 36a del conducto  
56.

10      Las terceras conexiones de las válvulas de dos direcciones  
32 y 45 se hallan conectadas por medio de conducto 51 y 51a con  
un receptáculo de desperdicios o con la atmósfera.

15      El vapor de agua, para alimentar las etapas de las dos va-  
sijas de reacción 2 y 3 con la necesaria cantidad de vapor, se  
lleva a la instalación por medio de un conducto 52 desde una  
fuente del mismo adecuada. Desde el conducto 52, unos ramales 53,  
54 y 55 conducen, respectivamente, por medio de válvulas 56, 57  
y 58, a los espacios de la vasija de reacción 2 que se encuentran  
encima de los respectivos lechos catalizadores 22, 23 y 24. Unos  
ramales similares 59, 60 y 61 llevan desde el conducto 52, por  
20      medio de válvulas 62, 63 y 64, a los respectivos espacios de en-  
cima de los lechos catalizadores 25, 26 y 27 de la vasija de reac-  
ción 3.

25      Un conducto 65 lleva desde la fuente de suministro de vapor  
de agua, por medio de una válvula 66, a otro conducto 67 que es-  
tá unido a la tercera conexión de la válvula 30, y un conducto  
de derivación 68 lleva desde el conducto 67 a la tercera conexión  
de la válvula 43. Un conducto de derivación 69 lleva desde el con-  
ducto 65, por medio de una válvula 70, a la tercera conexión de  
la válvula 37 de dos direcciones, y otro conducto de derivación 71  
30      lleva desde el conducto 69 a la tercera conexión de la válvula de

251236

26 APR 1951



dos direcciones 50.

El aire comprimido procedente de una fuente de suministro adecuada se introduce en la instalación por medio de un conducto 72 y de un colector 73, que se conecta a los conductos 65, 67 y 69. En el colector 73 van intercaladas unas válvulas ajustables apropiadas 74 y 75 entre el conducto de alimentación 72 y los respectivos conductos 65 y 69.

En la descripción del funcionamiento de esta instalación se supone que ha estado funcionando durante algún tiempo, y que los catalizadores 25, 26 y 27 de la vasija de reacción 3, y el catalizador 47 de la vasija de reacción 5 de síntesis de metano, están usados o sucios, y que las vasijas de reacción 2 y 4 han de ponerse en funcionamiento mientras los catalizadores usados 25, 26, 27 y 47 se están simultáneamente regenerando.

Al gas combustible se le da entrada en la instalación por medio de los conductos 10 y 13, al vapor por medio de los conductos 52 y 65, y al aire por medio del conducto 72 y del colector 73.

Al vapor se le da entrada a los espacios de encima de los catalizadores 22, 23 y 24 de la vasija de reacción 2, por medio de los conductos 53, 54, 55 y las válvulas 56, 57 y 58, respectivamente, se ajustan para dar la magnitud deseada de circulación de vapor encima de cada catalizador. Al mismo tiempo, se cierran las válvulas 62, 63 y 64 para impedir la entrada de vapor en la vasija de reacción 3. Las válvulas 30, 32 y 37 se ponen en acción para habilitar un pasaje a través de los conductos 29 y 31, de la vasija de reacción 4 de síntesis de metano, y del conducto 36, hasta el transmisor de calor 6.

Entonces se pone en acción la válvula 11 para dar entrada al gas desde el conducto 10 a la vasija de reacción 2, y simultá-

251236



neamente se actúa la válvula 14 para poner la entrada 15 de la vasija de reacción 3 en comunicación con el transmisor de calor 8, cortando simultáneamente el paso de gas desde el conducto 13 a la vasija de reacción 3.

5 El gas pasa entonces a través de los catalizadores 22, 23 y 24 como se describe en el ejemplo 1 anterior, y el gas esencialmente limpio sale de la vasija de reacción 2 por la abertura de salida 28 y pasa a través de las válvulas 30 y 32 entrando en la vasija de reacción 4 de síntesis de metano, donde es sometido a las reacciones que se describen en el ejemplo 2 anterior.

10 Desde la salida de la vasija de reacción 4 de síntesis de metano, el gas limpio y enriquecido pasa a través de la válvula 37 y del conducto 36 al transmisor de calor 6, donde su contenido de vapor de agua se condensa, y de aquí al lavador 7, donde su contenido de sulfuro de hidrógeno es eliminado por lavado con chorros líquidos de aspersión procedentes del conducto 41.

15 El gas limpio y lavado pasa después a través del conducto 39 hasta una red de suministro doméstico u otro punto de distribución.

20 Simultáneamente con el tratamiento del gas en las vasijas de reacción 2 y 4, tiene lugar la regeneración de los catalizadores 25, 26, 27 y 47.

25 La apertura de la válvula 14 ha puesto la vasija de reacción 3 en comunicación con el transmisor de calor 8 y el depósito de sedimentación 9. Entonces se ponen en acción las válvulas 43 y 50 para dar comunicación a las salidas de las vasijas de reacción 3 y 5 con los conductos 68 y 71, respectivamente. La válvula 45 se actúa para cerrar la conexión entre las vasijas de reacción 3 y 5 y poner la entrada 46 de la vasija de reacción 5 de síntesis de metano en comunicación con el conducto 51a y un receptáculo de resi-

30

25122



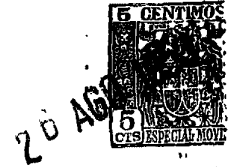
duos o la atmósfera.

La válvula 66 se ajusta proporcionando a la vasija de reacción 3 el suministro de vapor de agua deseado, para la regeneración de los catalizadores de ésta, y la válvula 70 se ajusta proporcionando a la vasija de reacción 5 el suministro correcto de vapor de agua para regenerar el catalizador 47 de síntesis de metano que hay en la misma, todo ello como antes se ha dicho.

Simultáneamente, se ajustan las válvulas 74 y 75 para suministrar la cantidad deseada de aire para mezcla con el vapor de agua de las vasijas de reacción 3 y 5, también en la forma descrita; el aire, que pasa a lo largo de los respectivos conductos 73 y 68 o 71 va arrastrado en el vapor de agua. Si así conviene, se pueden intercalar unos dispositivos aspiradores adecuados en las uniones entre conductos de aire y vapor, para asegurar el arrastre de la deseada cantidad de aire en el vapor de agua, o viceversa.

El vapor de agua y el aire que se hacen pasar por el catalizador 47 regeneran el catalizador como antes se ha dicho y, juntamente con los depósitos procedentes del catalizador, se les da salida a la atmósfera o a un recipiente de residuos adecuado, a través del conducto 51a. El vapor y el aire que se hacen pasar por los catalizadores 27, 28 y 25, llevan consigo los compuestos de azufre absorbidos por los catalizadores, arrastrándolos hasta el transmisor de calor 8, donde el vapor de agua se condensa. El aire, con alguna mezcla de dióxido de azufre, sale a la atmósfera a través del conducto 18, en tanto que el condensado con ( como en el ejemplo 7) precipitado de azufre elemental, gravita hasta el depósito de sedimentación 9. De éste se extrae el lodo o lechada de azufre a través del conducto 20, dejando rebosar el agua por 21.

251238



Normalmente, las válvulas 66, 70, 74 y 75, una vez ajustadas pueden dejarse abiertas, aun cuando puede ser necesario efectuar algún reajuste entretanto para corregir los defectos de funcionamiento que se puedan presentar.

5 Cuando los catalizadores 25, 26, 27 y 47 han sido regenerados o, alternativamente, cuando los catalizadores 22, 23, 24 y 34 necesitan ser regenerados, se transfieren el gas y el vapor de agua a las vasijas de reacción 3 y 5 mediante adecuada manipulación de las válvulas 56 a 58 y 62 a 64 y de las válvulas de dos 10 direcciones 11, 30, 32, 37 y 14, 43, 45 y 50, y las vasijas de reacción 3 y 5 entran en funcionamiento de manera semejante, mientras los catalizadores 22, 23, 24 y 34 se encuentran similarmente sometidos a regeneración.

15 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 18 de agosto de 1958, bajo el nº 23.083 (Prov.) y el 20 de julio de 1959 (completa), se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### 20 N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

25 1ª.- Un método de tratamiento de gases combustibles, que comprende la fase o etapa de eliminar de los mismos monóxido de carbono al mismo tiempo que de los mismos se eliminan compuestos de azufre.

2ª.- Un método conforme a la reivindicación 1, en el que los compuestos de azufre comprenden azufre orgánico.

251236



3<sup>a</sup>.- Un método conforme a la reivindicación 1 o 2, en el que los compuestos de azufre comprenden sulfuro de hidrógeno.

4<sup>a</sup>.- Un método conforme a la reivindicación 1, 2, o 3, en el que los compuestos de azufre comprenden tiofeno.

5 5<sup>a</sup>.- Un método conforme a la reivindicación 4, en el que el tiofeno eliminado comprende no menos del 50% del contenido de tiofeno del gas combustible.

10 6<sup>a</sup>.- Un método conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende la fase o etapa de tratar el gas combustible con vapor de agua en un espacio de reacción en presencia de un catalizador.

7<sup>a</sup>.- Un método conforme a la reivindicación 6, en el que el vapor de agua es de una temperatura comprendida entre los límites de 200°C y 300°C.

15 8<sup>a</sup>.- Un método conforme a la reivindicación 6, en el que el vapor de agua es de una temperatura comprendida entre los límites de 350°C y 500°C.

20 9<sup>a</sup>.- Un método conforme a las reivindicaciones 6, 7 u. 8, en el que el gas combustible se hace pasar en serie a través de una pluralidad de etapas cada una de las cuales comprende un espacio de reacción que contiene un catalizador independiente, y el vapor de agua es aplicado al gas combustible en cada una de dichas etapas independientemente de las demás etapas; siendo la cantidad de vapor aplicada a cada etapa suficiente solamente para convertir una proporción del monóxido de carbono existente, sin inhibir las características de absorción de azufre del catalizador.

25 10<sup>a</sup>.- Un método conforme a la reivindicación 9, en el que la cantidad de vapor de agua aplicada a cada etapa se ajusta para obtener en el gas combustible una relación de hidrógeno a monóxido de carbono suficiente para acondicionar el gas a efectos de las

30



26 236

subsiguientes síntesis de hidrocarburos que se vayan a efectuar a partir del mismo.

5 11<sup>o</sup>. - Un método conforme a la reivindicación 9, en el que la cantidad de vapor de agua aplicada a cada etapa se ajusta para producir la conversión de esencialmente todo el monóxido de carbono existente en el gas combustible, acondicionando así el gas para la subsiguiente producción de amoníaco.

10 12<sup>o</sup>. - Un método conforme a cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, que comprende las fases o etapas de desviar el flujo de gas combustible que procede del espacio de reacción y someter el catalizador a la acción de vapor de agua y aire para eliminar del mismo los compuestos de azufre absorbidos.

15 13<sup>o</sup>. - Un método conforme a la reivindicación 12, en el que la relación de aire a vapor de agua es tal que permite recuperar azufre elemental de los compuestos de azufre absorbidos que se extraen del catalizador.

20 14<sup>o</sup>. - Un método conforme a la reivindicación 12 o 13, en el que la relación de aire a vapor de agua es tal que permite recuperar dióxido de azufre de los compuestos de azufre liberados o extraídos del catalizador.

25 15<sup>o</sup>. - Un método conforme a cualquiera de las reivindicaciones 6 a 14, en el que el gas combustible y el vapor de agua se pasan selectivamente a uno u otro de dos espacios de reacción, y el catalizador o los catalizadores del espacio de reacción al cual no se hace pasar gas ni vapor de agua es sometido a regeneración para eliminar del mismo los compuestos de azufre absorbidos.

30 16<sup>o</sup>. - Un método conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además la fase o etapa de reajustar las características de combustión del gas combustible, después del tratamiento, mediante síntesis de metano sobre un cata-

251236



lizador de níquel, reduciendo con ello aún más el contenido de monóxido de carbono del gas combustible.

17<sup>a</sup>.- Un método conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que el gas combustible es gas de hulla.

5 18<sup>a</sup>.- Un método conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que el gas combustible es gas de hornos de coque.

19<sup>a</sup>.- Un método conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que el gas combustible comprende gas de agua carburado.

20<sup>a</sup>.- Un método conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que el gas combustible es un gas de baja potencia calorífica.

15 21<sup>a</sup>.- Un método conforme a la reivindicación 20, en el que el gas combustible comprende el gas producido por un generador de gas de agua, antes de la carburación.

22<sup>a</sup>.- Un método conforme a la reivindicación 20, en el que el gas combustible comprende un gas de generador.

20 23<sup>a</sup>.- Un método conforme a la reivindicación 20, en el que el gas combustible comprende un gas pobre de gasógeno.

25 24<sup>a</sup>.- Un método conforme a cualquiera de las reivindicaciones 20, 21, 22 ó 23, en el que el gas combustible de baja potencia calorífica es sometido a desulfuración en una serie independiente de espacios de reacción, y tratado después por síntesis de metano sobre un catalizador de níquel para incrementar la potencia calorífica del mismo, siendo el gas resultante mezclado con gas combustible cuya potencia calorífica haya sido reducida por desulfuración y conversión de monóxido de carbono, para aumentar la potencia calorífica del gas combustible destoxificado.

30 25<sup>a</sup>.- Un método conforme a la reivindicación 24, en el que



25.236

el gas combustible destonificado, cuya potencia calorífica se aumenta, es un gas de hulla, de horno de coque, o de agua carburado.

26<sup>a</sup>.- Un método de tratar gases combustibles.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintiuna hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 AGO. 1959

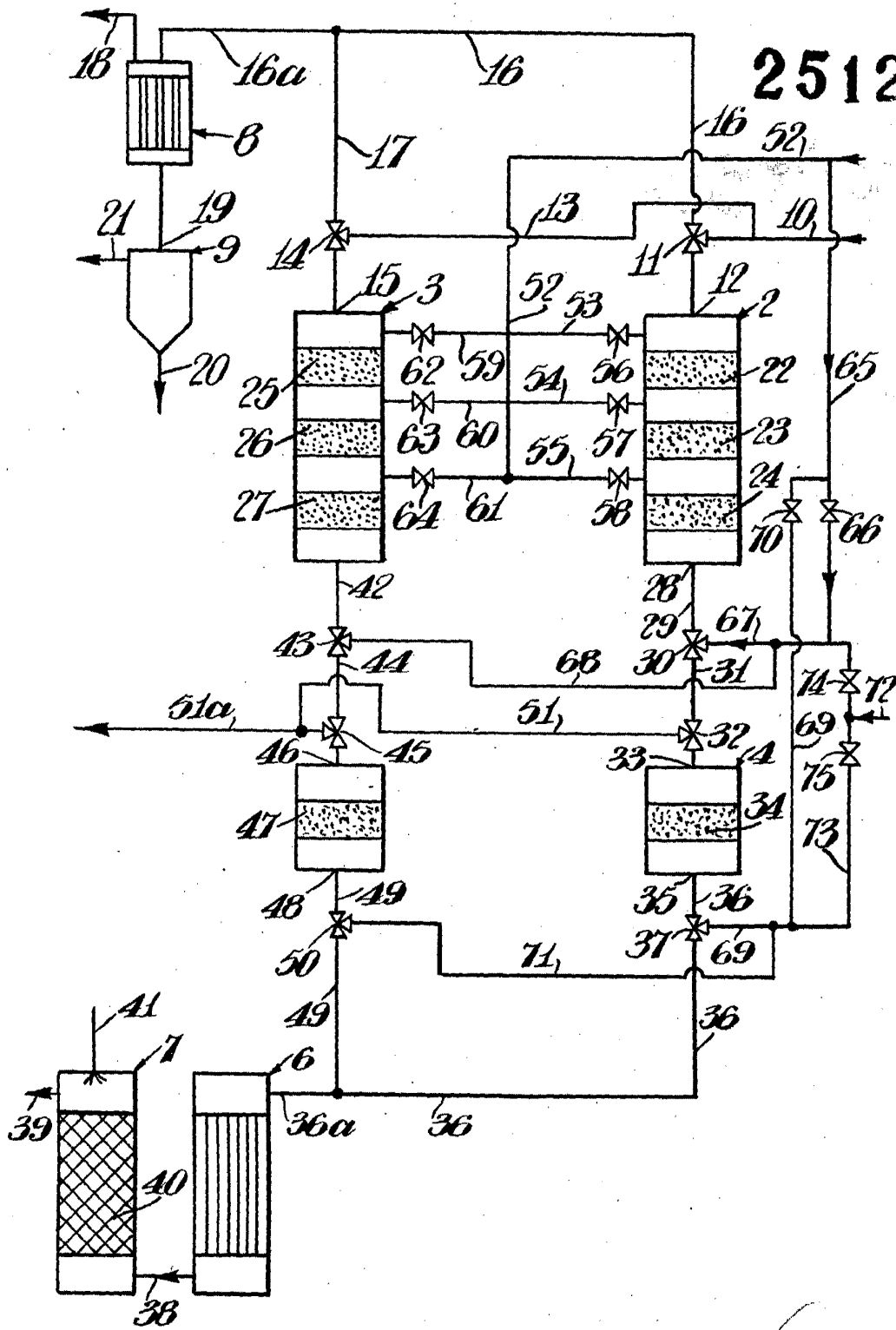
P. A.

Alberto de Elzaburu  
Par/Feder.



25

251237



Alberto de Eizaburu  
Por Poder.