

308742



PATENTE DE INVENCION

HB/SB-7989(JP)

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la separación
del azufre contenido en un gas".

308742

==.==.==.==.==

Solicitante: SOCIETE D'ETUDE ET DE DEVELOPPEMENTS DE LA CATALYSE
INDUSTRIELLE "SOCATY", entidad francesa, residente
en: 145 Rue Pierre-de-Montreuil, Montreuil-sous-
Bois, Seine, Francia.

==.==.==.==.==

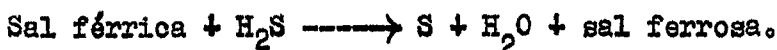
El problema de la desulfuración de los gases, o sea, de la eliminación del azufre que contienen, de manera especial, en forma de ácido sulfhídrico, es un problema antiguo, para el que se han propuesto múltiples soluciones.

5.



- Aparte de los procedimientos que ponen a contribución soluciones acuosas alcalinas (soluciones de carbonatos, soluciones amoniacales, soluciones de ortofosfato trisódico, soluciones de etanolaminas, soluciones de aminas), de los que recurren a reactivos sólidos (hidróxidos y óxidos de hierro, óxidos de zinc), de los que utilizan un disolvente orgánico (metanol, acetona, carbonato de propileno, benzonitrilo), han aparecido más recientemente procedimientos que permiten realizar en una misma instalación, simultánea o sucesivamente, la desulfuración del gas y la transformación del ácido sulfhídrico en azufre elemental.
- 5.
- 10.

- Entre estos últimos, se indicarán más especialmente los procedimientos de acuerdo con los cuales se utiliza una solución de una sal férrica para oxidar el ácido sulfhídrico contenido en el gas a tratar, de acuerdo con la reacción
- 15.



- La solución reducida, o sea, la solución de sal ferrosa, se oxida inmediatamente mediante aire, en solución de sal férrica y se utiliza de nuevo.
- 20.

- La dificultad principal de estos procedimientos, estriba en la oxidación de la sal ferrosa a sal férrica, con utilización del aire como agente de oxidación. Esta oxidación, en las condiciones corrientes, es realmente muy lenta, y ha obstaculizado el desarrollo industrial de estos procedimientos.
- 25.

- Este invento tiene por objeto, principal-
- 30.

308742

- 3 -



mente, evitar estos inconvenientes.

- Teniendo en cuenta que la dificultad de oxidación de una sal ferrosa en sal férrica, por el aire, se debe al hecho de que el potencial de óxido-reducción del sistema ferroso-férrico es elevado para las soluciones de sales corrientes, (cloruro, nitrato, sulfato, etc.) este invento se ha ideado también de modo que se reduzca enérgicamente el potencial de óxido-reducción del sistema considerado y pueda por tanto realizarse por el aire, fácilmente, la oxidación de los compuestos ferrosos en compuestos férricos.
- 5.
- 10.

- Este invento se ha concebido más especialmente con objeto de procurar un procedimiento basado en la utilización de una solución de hierro dotada de las características siguientes:
- 15.

- bajo precio de coste,
 - buena estabilidad,
 - medio no corrosivo que permita el empleo
- 20.
- de materiales de construcción económicos,
- velocidades de reoxidación y de desulfuración elevadas, que permitan instalaciones de dimensiones reducidas,

- capacidad de tratamiento elevada de la
- 25.
- solución, que permita emplear un caudal de líquido relativamente bajo, incluso para los gases que contengan una gran cantidad de ácido sulfhídrico (punto especialmente importante para la desulfuración de los gases a presión elevada, a causa de la energía puesta
- 30.
- en juego para el traslado de la solución),



- facilidad de aprovisionamiento de los reactivos,

5. - ausencia de formación de sub-productos, tales como compuestos oxigenados del azufre (hidrosulfitos, tiosulfatos, etc.).

Se indicará, además, que este invento permite realizar una desulfuración selectiva de gas, como se expondrá más adelante.

10. Una particularidad de este invento consiste en la aplicación del ácido etileno diamino tetraacético (en sigla EDTA) como generador de complejo férrico para la fijación del azufre contenido en un gas, en especial en forma de ácido sulfhídrico. El EDTA es un agente de quelación bien conocido. Es estable, económico, y atóxico. Su forma comercial más corriente es la sal tetrasódica y es económico utilizarlo en esta forma para la producción de un complejo férrico. El complejo férrico así obtenido, se disuelve en el agua hasta la presencia de 0,12 a 15. 0,13 M, a un pH de 7, a la temperatura ambiente. Un litro de la solución acuosa saturada, puede reaccionar con 1,35 a 1,40 litros de hidrógeno sulfurado. 20.

La Sociedad solicitante ha comprobado la posibilidad de aumentar en alto grado la solubilidad de la sal férrica, por adición de iones de amonio a 25. la solución acuosa; estos pueden suministrarse por sales corrientes, tales como cloruro, nitrato o sulfato de amonio.

Así, por ejemplo, si la solución contiene 30. dos iones de amonio por átomo de hierro, la solubi-

3.08742

- 5 -



5. lidad del complejo férrico preparado a partir de la sal tetrasódica del EDTA, se multiplica por 5 aproximadamente, en igualdad de todos los demás factores (pH = 7, temperatura ambiente). Así se obtienen concentraciones de 0,60 a 0,65 M de hierro, o sea, capacidades de tratamiento de 6,75 a 7,00 litros de hidrógeno sulfurado por litro de solución.

10. Es posible preparar soluciones acuosas de un gran interés para la fijación de hidrógeno sulfurado, disolviendo en el agua, por ejemplo,

- o sal de sodio del EDTA + sal de hierro + sal de amonio,
- o " " " " " + " doble de hierro y de amonio,
- o ácido EDTA libre + sosa + sal de hierro + sal de amonio,
- o " " " " + " + sal doble de hierro y de amonio,
- 15. o " " " " + amoníaco + sosa + sal de hierro + sal de sodio y/o de amonio,

20. esta lista no es limitativa en modo alguno. Así, por ejemplo, las sales de potasio se comportan de modo análogo a las sales de sodio a las que pueden sustituir en la lista anterior.

25. La Sociedad solicitante ha comprobado también que es posible utilizar la sal de amonio del EDTA y que, en este caso, vuelve a encontrarse el mismo fenómeno que para la sal de sodio. La sal de amonio es más soluble que la sal de sodio y, en presencia de otra sal de amonio en las proporciones antes indicadas, pueden esperarse concentraciones correspondientes a capacidades de tratamiento de unos 10 a 12 litros de ácido sulfhídrico por litro de solución.

30. Una solución de esta naturaleza, puede

308742

- 6 -



prepararse partiendo de:

- sal de amonio del EDTA + sal de hierro + sal de amonio,
- o " " " " " + " doble de hierro y de amonio,
- o ácido EDTA libre + amoníaco + sal de hierro + sal de amonio,
- 5. o " " " + " + " doble de hierro y de amonio,
- o " " " + " + " de hierro + ácido corres-

pondiente a la sal de amoníaco considerada.

- El anión de la sal de hierro es indiferente, dado que esta sal es soluble en el agua. A título de
- 10. ejemplo de sales de hierro aptas para servir de materias primas para la aplicación de este invento, se citarán: el acetato ferroso, el cloruro férrico, el citrato férrico, el nitrato férrico, el oxalato férrico, el sulfato ferroso, la sal de Mohr (sulfato ferrosoamónico),
 - 15. el sulfato férrico, el formiato férrico.

Tampoco esta lista es limitativa en modo alguno.

- La cantidad de sal de amonio puesta en juego,
- 20. varía desde una cantidad ínfima hasta alrededor de la que proporciona 2 iones de amonio para un átomo de hierro; el aumento de solubilidad va aumentando con la cantidad de sal de amonio añadida, hasta que ésta corresponde a 2 iones de amonio por átomo de hierro;
 - 25. si se sigue aumentando la cantidad de sal de amonio, no existe descenso de solubilidad, pero no se registra más ganancia, de tal modo que no resulta económico añadir demasiada sal, sin que, sin embargo, sea preciso determinar la cantidad con gran precisión.

- 30. La Sociedad solicitante ha comprobado,

3 08742



- 7 -

5. además, que la adición de una sal de amina a la solución del complejo férrico de la sal tetrasódica del EDTA elevada a un pH de 7, implica igualmente un aumento neto de la solubilidad, lo cual se ha comprobado, en especial, con el "clorhidrato" de monometilamina.

10. Aunque este invento no esté ligado a ninguna explicación o tentativa de explicación en cuanto al mecanismo de los fenómenos comprobados, se presume que la adición de una sal de amonio o de una sal de amina da lugar a la formación de un compuesto distinto del que aparece partiendo de una sal alcalina del ácido etileno diamino tetraacético.

15. Todas las soluciones de sales de hierro, acompañadas de ácido EDTA y de sosa, de potasa o de amoníaco, eventualmente combinados en forma de sal, así como, en caso dado, de una sal de amonio, (en caso dado en forma de sal doble de amonio y de hierro o de sodio o de potasio) se amortiguan, o sea, que la

20. diferencia de pH observada entre la solución totalmente férrica y la solución totalmente ferrosa es muy débil y del orden de $\pm 0,5$ unidad de pH, alrededor de pH = 7, sin adición de ninguna base o ácido para corregir el pH. De ello resulta que, para los aparatos

25. no es preciso acudir a materiales especiales resistentes a la corrosión.

30. La desulfuración por paso del gas a tratar a través de la solución de sal de hierro, por regla general y para la economía del procedimiento, puede llevarse a cabo a la temperatura ambiente o a una



- temperatura próxima a ella, en especial a una temperatura del orden de 15 a 50°C. Sin embargo, puede trabajarse a una temperatura más elevada o incluso bastante más elevada, con objeto, por ejemplo, de
5. reducir, si es preciso, la solubilidad de los demás componentes del gas en la solución, por ejemplo, hasta 130°C. También puede aplicarse el tratamiento por debajo de 15°C siempre que se haga por encima del punto de congelación de la solución.
10. La desulfuración puede llevarse a cabo a una presión cualquiera, igual o distinta de la atmosférica; así, especialmente, el procedimiento ofrece el interés de permitir la desulfuración completa de los gases, incluso a baja presión.
15. El azufre producto forma copos y puede separarse fácilmente por filtración.
- La regeneración, o sea, la reoxidación de la sal ferrosa por el oxígeno o, más sencillamente en la práctica, por el aire, puede llevarse a cabo,
20. con ventaja, a la presión atmosférica, a una temperatura de 35 a 55°C. Esta reoxidación puede realizarse en una columna revestida, o sea, con pérdidas de carga muy débiles y, por tanto, con un reducido consumo de energía.
25. El agua formada por la reacción del compuesto férrico con el ácido sulfhídrico, puede eliminarse en el curso de la reoxidación. La temperatura de ésta puede regularse de modo que la cantidad de agua arrastrada en forma de vapor, por el aire de
30. insuflación, sea igual a la cantidad de agua producida

308742



- 9 -

5. por la reacción de desulfuración, disminuída en la cantidad de agua arrastrada en forma de vapor, por el gas sometido al tratamiento de desulfuración. Para las soluciones concentradas, la temperatura de reoxidación puede rebasar los 55°C, para que se arrastre agua suficiente.

10. Las velocidades de desulfuración y de reoxidación, son comparables, lo cual permite -er el caso de que el gas a desulfurar contenga también oxígeno libre figurando en él naturalmente o añadido a propósito- llevar a cabo la desulfuración y la reoxidación en un aparato sólo y único de contacto gas-solución.

15. 1ª) El gas que contiene ácido sulfhídrico se pone en contacto con un exceso de la solución del complejo férrico; éste último reacciona químicamente, oxida el H_2S en azufre y se transforma en complejo ferroso que se oxida en seguida, por el aire por ejemplo, en complejo férrico; en este caso, se realiza
20. una verdadera reacción química, siendo el complejo férrico uno de los reactivos.

25. 2ª) Al gas que contiene el ácido sulfhídrico se le añade una determinada cantidad de oxígeno (por ejemplo al natural o en forma de aire) o bien el gas a tratar contiene previamente una cantidad determinada de oxígeno; la mezcla H_2S y oxígeno se pone en contacto con una pequeña cantidad del complejo de hierro, y se obtiene simultáneamente la oxidación del H_2S y el consumo del oxígeno. En este caso, la solución del
30. complejo de hierro se comporta como un catalizador

308742



- 10 -

dado que permite la reacción y que al terminar la operación, se le encuentra de nuevo idéntico a sí mismo.

- El procedimiento es de muy fácil puesta en práctica. Para los gases que contienen una pequeña proporción de H_2S (inferior o igual a 3.000 partes en volumen por millón), la desulfuración puede realizarse en una columna revestida (anillos Kaschig, anillos Pall, "cámaras" de Berl, etc.), lo cual permite un excelente contacto gas-líquido, y la obtención de una desulfuración total en periodos muy cortos (algunos segundos). La floculación del azufre que si se produjera en la columna obstruiría a ésta, no interviene en la columna de contacto verdadera, cuando la velocidad superficial de la solución es suficiente en las paredes de los cuerpos de revestimiento, o sea, cuando el periodo de presencia de la solución en la columna es suficientemente reducido.
5. En el caso de gas de un contenido medio de H_2S , o sea, de un reducido porcentaje en volumen, la desulfuración puede llevarse a cabo en una columna corriente de platillos resultando muy adecuados los platillos de válvulas de disco.
10. Cuando se trata de gases de elevada concentración de H_2S , se utilizan ventajosamente aparatos de contacto de pulverización de líquido. De acuerdo con la naturaleza del gas a tratar y la concentración de ácido sulfhídrico, se utiliza uno de los métodos antes descritos, o bien una combinación
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

3 08742



- 11 -

de ellos.

La solución utilizada es inerte con respecto a casi todos los compuestos distintos de ácido sulfhídrico y, en especial:

5. - del hidrógeno, del óxido de carbono, de los hidrocarburos saturados, nafténicos, aromáticos y etilénicos,
lo cual permite aplicar este procedimiento a la desulfuración:
10. - de los gases de instalaciones públicas, de fábricas de coque, de refinerías, de "cracking" del gas natural, etc. del aire contaminado por el H_2S y del gas de síntesis,
- del gas carbónico,
lo cual permite aplicar este procedimiento:
15. - a la desulfuración del gas que contiene CO_2 , sin disminuir el contenido de gas carbónico,
- a la producción de gas carbónico puro
partiendo de gas ácido separado, por ejemplo, a partir de un gas natural ácido o de un gas de fábrica de coque (la desulfuración del gas carbónico es posible dado que la solución utilizada se amortigua naturalmente),
20. - del sulfuro de carbono,
lo cual permite aplicar este procedimiento a la eliminación total del ácido sulfhídrico de un efluente que contenga sulfuro de carbono, con objeto de recuperar éste, por adsorción, por ejemplo,
25. - del oxisulfuro de carbono,
lo cual permite aplicar este procedimiento a la puri-
- 30.



ficación del oxisulfuro de carbono contaminado por el H_2S .

5. En cuanto a los mercaptanes, se transforman en disulfuros correspondientes; esto permite eliminar a la vez en los gases tratados, el H_2S y los mercaptanes, evitando así el tratamiento complementario a la sosa.

10. El procedimiento que no tiene limitación en cuanto a la concentración en hidrógeno sulfurado del gas a tratar, es aplicable a la fabricación azufre partiendo de hidrógeno sulfurado, contaminado por hidrocarburos u otros compuestos que impidan su utilización en las unidades clásicas de fabricación de azufre.

15. Los Ejemplos siguientes, no limitativos, aclaran el invento.

EJEMPLO 1

20. En un matraz se colocan 2.520 cc de una solución acuosa, al 40% en peso, de sal tetrasódica de ácido etileno diamino tetraacético y se añade ácido clorhídrico concentrado (alrededor de 300 cc) para reducir el pH a 8 aproximadamente. Agitando mecánicamente la solución, se le añaden 2.880 cc de una solución acuosa de sal de Mohr $SO_4Fe, SO_4(NH_4)_2,$

25. $6 H_2O,$ a 39,6 g/litro de hierro y 920 cc de una solución acuosa de sosa 2N, con objeto de mantener el pH a 7 aproximadamente, durante toda la preparación de la mezcla. Inmediatamente se añade la cantidad de agua necesaria para obtener un volumen final de 15

30. litros, conteniendo entonces la solución, 7,6 g de

308742

- 13 -



hierro por litro.

5. Por paso de aire a través de esta solución, se transforma el compuesto ferroso en compuesto férrico hasta la presencia del 85%. En una columna de 25 mm de diámetro, revestida en 1,5 m de altura, de cuerpos de llenado constituidos por anillos cilíndricos de 5 mm de diámetro, se hace chorrear, en dirección descendente la solución definida anteriormente, a razón de 7.000 cc por hora, y se hace pasar en dirección ascendente, en contracorriente, a un caudal de 250 litros/hora, nitrógeno que contenga 250 partes por millón (ppm) de ácido sulfhídrico, realizándose la operación a 35°C, a la presión atmosférica. El contenido de H₂S del efluente gaseoso, es inferior a 0,5 ppm,
10. límite de sensibilidad para el método de análisis utilizado.

EJEMPLO 2

20. Se opera como en el Ejemplo 1, en las mismas condiciones, pero con una solución que sólo contiene el 2% de los compuestos de hierro en la forma férrica, y con nitrógeno que contiene 3.000 ppm de hidrógeno sulfurado. También en este caso el contenido del efluente gaseoso, en H₂S, es inferior a 5 ppm.

25. EJEMPLO 3

30. Se utiliza una solución idéntica a la del Ejemplo 1, pero en la que el 84% de los compuestos de hierro están en forma férrica; se la hace pasar a través de la columna con un caudal de 6.000 cc/hora; se hace pasar en contracorriente, con un caudal

308742



- 14 -

- de 225 litros/hora, aire que contenga 2.500 ppm de H_2S y se realiza la operación a $25^{\circ}C$, a la presión atmosférica. El contenido de H_2S del aire desulfurado es inferior a 0,5 ppm, y el contenido de compuesto férrico es del 84% lo cual demuestra la desulfuración y la oxidación simultáneas.
- 5.

EJEMPLO 4

- En la misma columna se lleva a cabo la desulfuración de una fracción de hidrocarburos en C_3 en las condiciones siguientes:
10. temperatura: $30^{\circ}C$
presión: atmosférica
solución utilizada: idéntica a la del Ejemplo 1 pero con un contenido del 45% de compuesto férrico
15. caudal de solución: 5.000 cc/hora
gas a desulfurar: mezcla propano-propileno 50/50 con 2.100 ppm de ácido sulfhídrico
20. caudal: 240 litros/hora
análisis del gas desulfurado: H_2S inferior o igual a 0,5 ppm

EJEMPLO 5

25. En un matraz se colocan 2.520 cc de una solución acuosa, al 40% en peso, de sal tetrasódica del EDTA; el pH de esta solución se lleva a 7,5 aproximadamente por adición de ácido clorhídrico concentrado (unos 320 cc). A continuación se disuelven en ella 220 g de nitrato de amonio y luego se agregan
- 30.

308742



- 15 -

5. progresivamente 2.725 cc de una solución acuosa de cloruro férrico de una titulación de 41,8 g/litro de hierro y una solución acuosa de sosa 2N, para mantener el pH en 7, durante todo el periodo de la preparación. Se utilizan unos 960 cc de sosa. La solución se diluye enseguida hasta 15 litros, por adición de agua.

10. En la misma columna anterior, se realiza en las condiciones siguientes, la desulfuración de aire que contiene ácido sulfhídrico y sulfuro de carbono:

temperatura: 40°C
presión: atmosférica
solución utilizada: aquélla cuya preparación se indica anteriormente y que se ha oxidado hasta que la proporción de compuesto férrico sea de 95%

15. caudal de la solución: 6.400 cc/hora

20. gas a desulfurar: aire que contiene: 2.000 ppm de H₂S y 3.200 ppm de CS₂
caudal: 240 litros/hora

25. análisis del aire desulfurado: H₂S ≤ 0,5 ppm; CS₂ 3.200 ± 10 ppm
contenido en compuesto férrico de la solución después de la reacción: 95% ± 0,5%

30. lo cual evidencia: la desulfuración y la reoxidación simultáneas, y la ausencia de reacción con el sulfuro



de carbono.

EJEMPLO 6

5. En un matraz se colocan 525 cc de una solución acuosa de la sal de amonio del ácido EDTA que contiene 37,5% en peso de la sal considerada. Se gradúa el pH a 7,5 aproximadamente, por adición de 60 cc de ácido clorhídrico concentrado. Con agitación mecánica, se añaden a continuación, progresivamente, 460 cc de una solución acuosa de sulfato férrico que contenga 52 g/litro de hierro y, al mismo tiempo, unos 110 cc de amoníaco concentrado, para mantener el pH en 7.

15. En la misma columna que anteriormente se lleva a cabo la desulfuración de gas carbónico en las condiciones siguientes:

- | | | |
|-----|--|--|
| 20. | temperatura: | 30°C |
| | presión: | atmosférica |
| | solución utilizada: | aquella cuya preparación se indica anteriormente y que se ha oxidado hasta que la proporción de compuesto férrico sea de 85% |
| | caudal de solución: | 4.000 cc/hora |
| | gas a desulfurar: | gas carbónico conteniendo 1.500 ppm de H ₂ S |
| 25. | | caudal: 300 litros/hora |
| | contenido en H ₂ S del CO ₂ desulfurado: | ≤ 0,5 ppm |

EJEMPLO 7

30. En la misma columna se realiza la desulfu-

308742



- 17 -

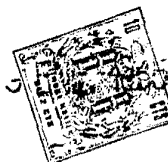
ración del gas de la instalación pública, en las condiciones siguientes:

- temperatura: 20°C
- presión: atmosférica
5. solución utilizada: idéntica a la del Ejemplo 6, pero con una proporción de compuesto férrico de 72%; pH = 7,15
- caudal de solución: 3,800 cc/hora
10. gas a desulfurar: gas de la instalación pública enriquecido en H₂S para contener 1.200 ppm de éste último
- caudal: 250 litros/hora
15. contenido en H₂S del gas público desulfurado: $\leq 0,5$ ppm

El análisis del gas de la instalación pública desulfurado, idéntico al del gas antes de la desulfuración, para todos los compuestos presentes distintos del H₂S (H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, N₂, etc.).

20. 1ª) El gas con ácido sulfhídrico, se pone en contacto con un exceso de la solución del complejo férrico; éste último reacciona químicamente, oxida el H₂S en azufre y se transforma en complejo ferroso;
25. éste se oxida en seguida por el aire por ejemplo, en complejo férrico; en este caso, se realiza una verdadera reacción química, siendo el complejo férrico uno de los reactivos.

30. 2ª) Al gas con ácido sulfhídrico, se le agrega una cierta cantidad de oxígeno (por ejemplo



- natural o en forma de aire) o bien el gas a tratar contiene previamente una cierta cantidad de oxígeno; la mezcla H_2S y oxígeno, se pone en contacto con una pequeña cantidad del complejo de hierro y se obtiene simultáneamente la oxidación del H_2S y el consumo de oxígeno. En este caso, la solución del complejo de hierro se comporta como un catalizador, ya que permite la reacción, y al final de la operación se la encuentra de nuevo idéntica a sí misma.

10. EJEMPLO 8

En un barbotador de 250 cc de capacidad, se colocan 150 cc de una solución férrica idéntica a la utilizada en el Ejemplo 5. El conjunto se mantiene a $35^{\circ} \pm 1^{\circ}C$ al aire de un baño termostático.

15. En las condiciones indicadas anteriormente, se envía a continuación una lenta corriente de hidrógeno que contenga ácido sulfhídrico y oxígeno; se comprueba la formación de azufre mientras se conserva el caudal gaseoso.

20. Caudal gaseoso total: 70 litros/hora

Análisis a la entrada:	Nitrógeno	96,0 % vol.
	H_2S	2,0 % vol.
	Oxígeno	2,0 % vol.

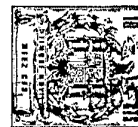
Análisis a la salida:	Nitrógeno	98,2 % vol.
25.	H_2S	0,5 % vol.
	Oxígeno	1,3 % vol.

EJEMPLO 9

En condiciones análogas a las del Ejemplo 2, se realiza la experiencia siguiente:

30. Caudal de solución: 450 cc/hora

308742



- 19 -

- Caudal de gas: 300 litros/hora
- Análisis del gas entrante en la columna:
- | | |
|-------------------|-----------|
| Nitrógeno: | 96 % vol. |
| H ₂ S: | 2 % vol. |
| Oxígeno: | 2 % vol. |
5. Análisis del gas saliente de la columna:
- | | |
|-------------------|-------------|
| Nitrógeno: | 98,32% vol. |
| H ₂ S: | 0,12% vol. |
| Oxígeno: | 1,05% vol. |
10. Contenido de complejo férrico:
- de la solución que alimenta la columna: 23% Fe³⁺ con respecto al hierro total
 - de la solución que sale de la columna: 22,7% Fe³⁺ con respecto al hierro total.
- 15.

EJEMPLO 10

Se aplican las condiciones de trabajo del Ejemplo 4.

20. Gas a desulfurar: mezcla propano-propileno 60/40 que contiene:

2200 ppm de H₂S

150 " de metil-mercaptan.

Análisis del gas desulfurado:

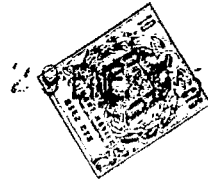
25. H₂S ≤ 0,5 ppm

CH₃-SH ≤ 1 ppm

Propano-propileno: 60/40.

EJEMPLO 11

30. Se aplican las condiciones de trabajo del



Ejemplo 7.

Gas a desulfurar: gas de la instalación pública enriquecido en ácido sulfhídrico y metilmercaptan, y que contiene:

5. $H_2S \leq 1.400$ ppm
 $CH_3-SH \leq 220$ ppm

Análisis del

gas desulfurado:

10. H_2S 0,5 ppm
 CH_3-SH 1,5 ppm

EJEMPLO 12

Se aplican las condiciones de trabajo del

Ejemplo 1.

Gas a desulfurar: aire que contiene:

15. H_2S 1.700 ppm
 Etil-mercaptanes: 85 ppm

Análisis del

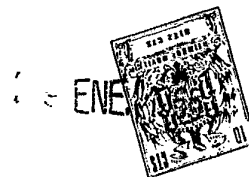
gas desulfurado:

20. $H_2S \leq 0,5$ ppm
 $C_2H_5-SH \leq 1$ ppm

25. Este invento se amplía al tratamiento de gases que contengan un mercaptan, más especialmente metil-mercaptan, que no esté acompañado de ácido sulfhídrico. El disulfuro de dimetilo ($H_3C-S-S-CH_3$) o de dietilo ($H_5C_2-S-S-C_2H_5$), así producido, se separa de la solución acuosa en forma de una capa orgánica que se retira fácilmente por sencilla decantación.

30. La Sociedad solicitante, ha comprobado, además, que es posible utilizar agentes de quelación

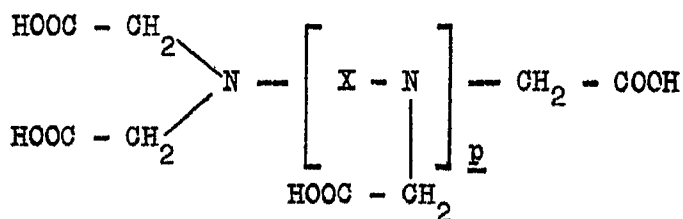
308742



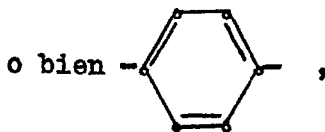
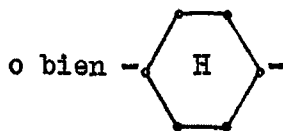
- 21 -

distintos del EDTA, en este caso, otros ácidos poli-amino policarboxílicos.

5. Como sustancias especialmente bien adaptadas para la preparación de soluciones de compuestos de hierro utilizables para la eliminación del azufre presente en forma de ácido sulfhídrico o de mercaptan en un gas, se citarán en especial los ácidos que se ajustan a la fórmula general



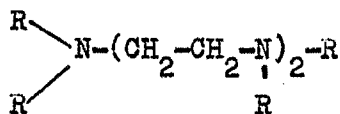
10. en la que p indica un número entero significativo, más especialmente 1, 2, 3 ó 4, y X representa bien C_nH_{2n} , siendo n un número entero por lo menos igual a 2, y más especialmente 2 ó 3,



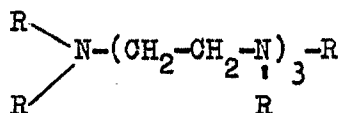
15. más especialmente los ácidos a continuación citados (la letra R representa CH_2COOH);



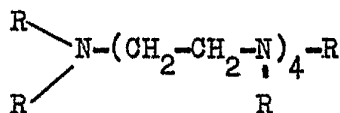
dietileno triamino-pentaacético (DTPA)



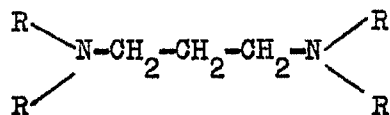
trietileno tetramino hexaacético (TTHA)



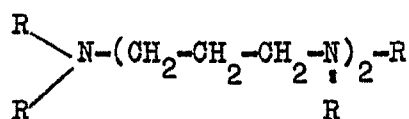
tetra-etileno pentaamino heptaacético (TPHA)



propileno 1,3-diamino tetraacético

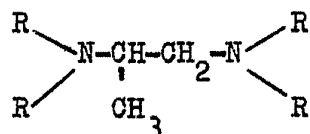


5. dipropileno triamino pentaacético



y homólogos superiores:

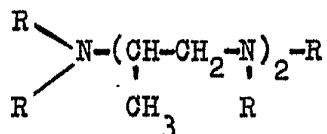
metil-etileno diamino tetraacético



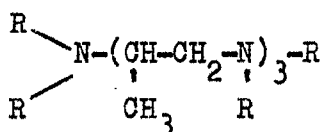
di-(metil-etileno)triamino pentaacético

308742

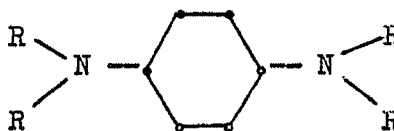
- 23 -



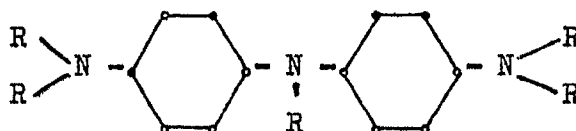
tri-(metil-etileno) tetraamino hexaacético



ciclohexileno 1,4-diamino tetraacético

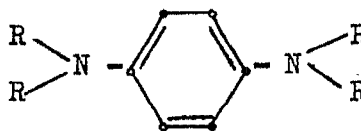


di-ciclohexileno 1,4 (1'), 4'-triamino pentaacético

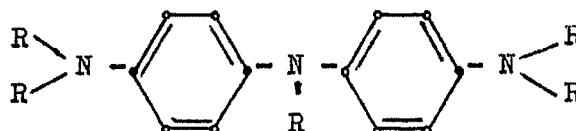


y homólogos superiores,

5. fenileno 1,4-diamino tetraacético



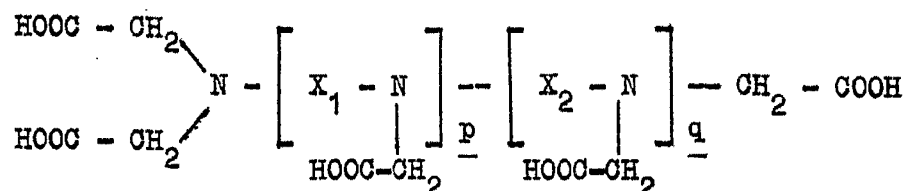
di-fenileno 1,4 (1'), 4'-triamino pentaacético





y homólogos superiores.

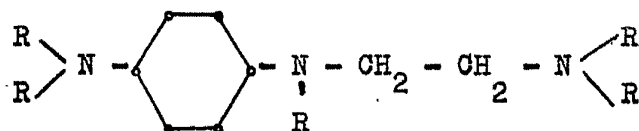
Pueden citarse además los ácidos que se ajusten a la fórmula general



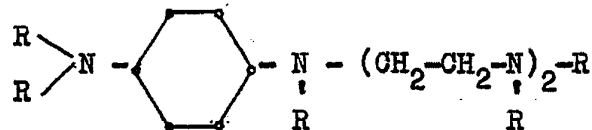
5. en la que X_1 y X_2 son distintos pero cada uno de ellos tiene una de las significaciones antes indicadas para X , mientras que p y q indican, cada uno, un número entero significativo,

más especialmente los ácidos a continuación citados

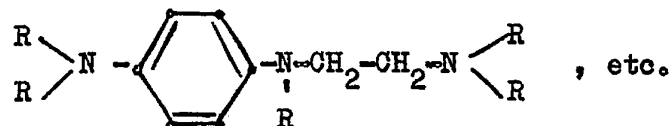
10. ciclohexileno etileno triamino pentaacético



ciclohexileno dietileno tetraamino hexaacético



fenileno etileno triamino tetraacético



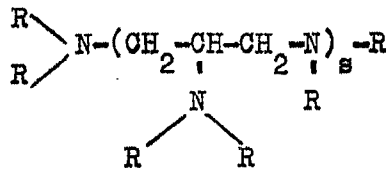
Pueden citarse también ácidos de los tipos especificados anteriormente pero que contengan además

308742

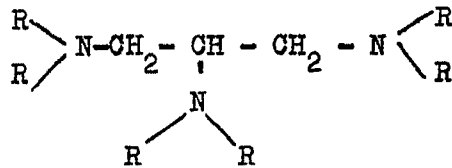


- 25 -

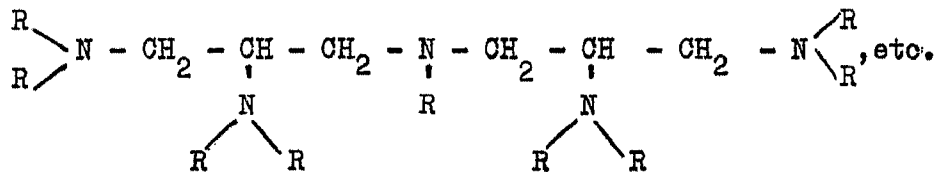
un grupo di-(carboxi-metil)-aminado sobre un átomo de carbono intermedio en una cadena polimetilénica, más especialmente los ácidos que se ajusten a la fórmula general



5. en la que s representa un número entero significativo, en especial los ácidos propano 1,2,3-triamino hexaacético



di-propano pentaamino nonaacético



10. Todos estos ácidos poliamino policarboxílicos, permiten obtener compuestos del hierro de las propiedades siguientes:

- buena solubilidad en el agua cuando el compuesto de hierro se prepara en presencia de amoníaco o de iones amonio,

15. - facilidad de oxidación del compuesto ferroso en compuesto férrico por el aire, a una tem-



peratura de 35 a 60°C, a la presión atmosférica, en las condiciones antes descritas;

5. - facilidad de reacción del compuesto férrico con el ácido sulfhídrico y/o los mercaptanes en las condiciones antes indicadas, para producir azufre y/o disulfuros con desulfuración prácticamente total del gas tratado.

Los ejemplos siguientes aclaran la utilización de estos compuestos.

10. EJEMPLO 13

15. En un matraz se prepara, partiendo de ácido dietileno triamino pentaacético, de agua y de solución acuosa de sosa, una solución a un pH de 7,5 aproximadamente y que contenga 78,6 g/litro de ácido dietileno triamino pentaacético.

20. Agitando la solución mecánicamente, se le agrega una solución acuosa de sal de Mohr o $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$, SO_4Fe , $6\text{H}_2\text{O}$, con una titulación de 39,6 g/litro de hierro, para obtener una mezcla que contenga 2 átomos-gramo de hierro por molécula-gramo de ácido dietileno triamino pentaacético. En el transcurso de la adición de la solución de sal de Mohr, se agrega poco a poco sosa 2N para mantener el pH en 7 aproximadamente, durante la preparación de la mezcla.

25. La solución final contiene 16 g de hierro por litro.

30. Por paso de aire a través de esta solución, se transforma el compuesto ferroso en compuesto férrico. Esta oxidación se realiza a 40-45°C; se obtiene fácilmente una transformación del compuesto ferroso

308742

ENE



- 27 -

en compuesto férrico, superior al 90%.

5. En una columna de 25 mm de diámetro, revestida en un 1,5 m de altura, de cuerpos de llenado constituidos por anillos cilíndricos de 5 mm de diámetro y 5 mm de altura, se hace chorrear, en dirección descendente, la solución definida en lo anterior, a razón de 7.000 cc/hora, y se hacen pasar en dirección ascendente, en contra-corriente, 250 litros/hora de nitrógeno que contenga 450 partes ppm de ácido sulfhídrico. La operación se lleva a cabo a 35-38°C bajo la presión atmosférica. El contenido de H₂S del efluente gaseoso, es inferior a 0,5 ppm, límite de la sensibilidad del método de análisis utilizado.
- 10.

EJEMPLO 14

15. Se utiliza una solución idéntica a la del Ejemplo 13 pero en la que solo el 80% de los compuestos de hierro están en forma férrica. Se hace pasar esta solución a través de la misma columna con un caudal de 6000 cc/hora. Se envía, en contra-corriente, con un caudal de 220 litros/hora, aire que contenga 2500 ppm de hidrógeno sulfurado. La operación se realiza a 32-34°C a la presión atmosférica. El contenido de H₂S del aire desulfurado es inferior a 0,5 ppm. El contenido de compuesto férrico de la solución saliente
- 20.
25. de la base de la columna, es de 82%, lo cual evidencia la desulfuración del gas y la oxidación de la solución simultáneamente.

EJEMPLO 15

30. En la misma columna anterior, se realiza la desulfuración de un gas natural constituido por metano

308742



- 28 -

y una pequeña cantidad de etano. Las condiciones son las siguientes:

- temperatura: 38°C
presión: atmosférica
5. solución utilizada: idéntica a la del Ejemplo 1 y con una titulación de 88% de compuesto férrico
- caudal de solución: 5.750 cc/hora
- gas a desulfurar: mezcla metano-etano (en volúmenes) 94/6 conteniendo: 1.820 ppm de hidrógeno sulfurado
10. caudal, 225 litros/hora
- análisis del gas
- desulfurado: H_2S 1 ppm

15. EJEMPLO 16

En un matraz se prepara, partiendo de la sal de sodio del ácido propileno 1,3-diamino tetraacético, de agua y de ácido clorhídrico concentrado, una solución acuosa de pH = 7 aproximadamente, que contenga 61,2 g/litro de ácido propileno 1,3-diamino tetraacético.

20. Agitando mecánicamente la solución, se le añade una solución acuosa de sulfato ferroso y de nitrato de amonio, con una titulación de 42 g de hierro por litro y que contenga 2 moles de nitrato de amonio por mol de sulfato ferroso, para obtener una mezcla que contenga un átomo-gramo de hierro por molécula-gramo de ácido propileno 1,3-diamino tetraacético.
- 25.

30. Durante la adición de la solución de sulfato

3 08742



- 29 -

ferroso, se añade poco a poco sosa 2N aproximadamente, para mantener el pH en 7 aproximadamente, durante toda la preparación de la mezcla.

5. La solución final contiene 8,2 g de hierro por litro.

La solución se oxida por aire, a la presión atmosférica.

10. En la misma columna descrita en el Ejemplo 13, se realiza la desulfuración de gas de la instalación pública, en las condiciones siguientes:

temperatura: 45°C
presión: atmosférica
solución utilizada: contenido de compuesto férrico, 92%; pH, 7,02

15. caudal de solución: 4.250 cc/hora
gas a desulfurar: gas de la instalación pública enriquecido en H₂S y conteniendo 1.390 ppm de H₂S
Caudal: 265 litros/hora

20. análisis del gas desulfurado:
H₂S 0,5 ppm
los demás componentes H₂, CO, hidrocarburos, N₂ no son afectados por la reacción.

25. EJEMPLO 17

A partir de ácido ciclohexileno 1,4-diamino tetraacético, agua y sosa, se prepara una solución acuosa de pH, 6,90 que contenga 105 g/litro de ácido ciclohexileno 1,4-diamino tetraacético.

Agitando mecánicamente la solución, se



- añade una solución acuosa de sal de Mohr con una titulación de 39,6 g de hierro por litro, para obtener una mezcla que contenga un átomo-gramo de hierro por molécula-gramo de ácido ciclohexileno-1,4-diamino tetraacético.
5. Durante la adición de la solución de sal de Mohr, se agrega poco a poco sosa 4^N para mantener el pH a 6,80-6,85 durante toda la preparación de la mezcla.

10. La solución final contiene 21 g de hierro por litro.

La solución obtenida se oxida a 38-40°C, a la presión atmosférica, por barboteo de aire.

15. En la misma columna del Ejemplo 13, se realiza la desulfuración de una fracción de hidrocarburo en C₃ en las condiciones siguientes:

temperatura: 35°C
 presión: 250 g/cm² efectivos
 solución utilizada: contenido de compuesto férrico, 88%

20. caudal de solución: 5.250 cc/hora
 gas a desulfurar: mezcla 50/50 propano-propileno con 1.800 ppm de H₂S
 Caudal: 210 litros/hora

25. análisis del gas de sulfurado: H₂S 1 ppm

EJEMPLO 18

30. En un matraz de 25 litros, se colocan 2.450 g de ácido ciclohexileno 1,4-diamino etileno amino pentaacético. Se agregan 10 litros de agua y la cantidad suficiente de lejía de sosa para obtener una solución de pH 6,5 aproximadamente.

3 58742



- 31 -

5. Agitando mecánicamente la solución obtenida, se agregan progresivamente 6,360 cc de una solución acuosa de sal de Mohr con una titulación de 39,6 g de hierro por litro, lo cual corresponde a un átomo-gramo de hierro por molécula de ácido ciclohexileno 1,4-diamino etileno amino pentaacético. Durante la adición de la solución de sal de Mohr se añade poco a poco una solución de sosa 4N para mantener el pH en 6,5 aproximadamente, durante toda la preparación de la mezcla.
- 10.

Se ajusta el volumen final a 18 litros, para que la solución contenga 14 g de hierro por litro.

15. La solución se oxida por barboteo de aire a la presión atmosférica, manteniéndose la temperatura a 40-42°C. Se obtiene así una oxidación de 92% aproximadamente.

20. En la misma columna del Ejemplo 13, se realiza la desulfuración de aire que contenga ácido sulfhídrico y sulfuro de carbono, en las condiciones siguientes:

- | | | |
|-----|---------------------|---|
| | temperatura: | 40°C |
| | presión: | 150 g/cm ² efectivos |
| | caudal de solución: | 6.100 cc/hora |
| 25. | gas a desulfurar: | aire que contiene 1.500 ppm de H ₂ S y 2.800 ppm de CS ₂
Caudal: 250 litros/hora |
| | análisis del aire | |
| | desulfurado: | H ₂ S, 0,5 ppm |
| 30. | | CS ₂ , 2.800 ppm ± 20 ppm |



contenido de compuesto
férico de la solución
después de la reacción: 92%

Estos resultados evidencian:

5. - la desulfuración y la reoxidación simultáneas,
- la ausencia de reacción con el sulfuro de carbono.

EJEMPLO 19

10. Partiendo de ácido metil etileno diamino tetraacético, de agua y de una lejía de sosa, se prepara una solución acuosa de pH = 7 aproximadamente, que contenga 92 g/litro de ácido metil etileno diamino tetraacético. Agitando mecánicamente la solución se agrega una solución acuosa que contenga 2 moléculas de cloruro de amonio para una molécula de sulfato ferroso y de una titulación de 42 g de hierro/litro.
- 15.

- Se agrega 1 litro de solución de sulfato ferroso y de cloruro de amonio para 2.460 cc de la solución de ácido metil etileno diamino tetraacético preparada anteriormente.
- 20.

Durante la preparación de la solución, se agrega poco a poco una solución de sosa 4N para mantener el pH = 7 durante toda la preparación.

25. La solución final contiene 12 g de hierro/litro. La solución se oxida por barboteo de aire, a la presión atmosférica, a una temperatura de 38-40°C.

30. En la misma columna del Ejemplo 13, se realiza la desulfuración de una mezcla propano-propileno que contiene ácido sulfhídrico y metil-mercaptan, en las condiciones siguientes:

308742

- 33 -



- temperatura: 40°C
presión: atmosférica
solución utilizada: contenido de compuesto férrico
91% pH = 7
5. caudal de solución: 4.800 cc/hora
análisis del gas a
desulfurar: propano-propileno 80/20
H₂S 2.050 ppm
H₃C-SH 350 ppm
10. Caudal: 250 litros/hora
análisis del gas
desulfurado: H₂S 0,5 ppm
H₃C-SH 1 ppm
propano-propileno: 80/20.

15.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a las solicitudes de patentes presentadas en Francia con fechas 29 de enero de 1964 y 8 de enero de 1965, números: 961.966 y 1.322, respectivamente,
20. acogándose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DEL
25. AZUFRE CONTENIDO EN UN GAS"; caracterizándose por lo
- 30.



en el que, entre los iones de amonio figuran los que provienen de sales corrientes de amonio, tales como cloruro, nitrato y sulfato.

5. 8ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, y la reivindicación 5ª o 6ª, en el que la solución contiene alrededor de 2 iones de amonio para un átomo de hierro.

10. 9ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, en el que la solución acuosa contiene una sal de amina.

15. 10ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, en el que el hierro se ha introducido en la solución en forma de sal sencilla, tal como el sulfato o el cloruro férrico, o de sal doble, tal como la sal de Mohr.

20. 11ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, en el que la puesta en contacto de la solución acuosa y del gas a tratar, se realiza a una temperatura comprendida entre el punto de congelación de esta solución y 130°C, más especialmente, una temperatura de 15 a 50°C.

25. 12ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 11ª, según el cual se realiza a la presión atmosférica la puesta en contacto del gas y de la solución acuosa.

13ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 12ª, según el cual se realiza la desulfuración en una columna revestida.

30. 14ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 13ª, según el cual se

308742



- 37 -

realiza la regeneración de la solución por medio de oxígeno, por ejemplo en forma de aire, dado el caso, simultáneamente con la desulfuración, y se aísla el azufre que ha floculado.

5. 15ª.- Procedimiento, según reivindicación 14ª, según el cual el gas a desulfurar y el oxígeno, se ponen simultáneamente en contacto con el complejo férrico, en cantidad inferior a la que se precisaría para desulfurar el gas en ausencia de oxígeno.
10. 16ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gas contiene un mercaptan, más especialmente metil mercaptan, en lugar o además del ácido sulfhídrico.
15. 17ª.- "Procedimiento para la separación del azufre contenido en un gas"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.
- Esta memoria consta de treinta y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

29 ENE. 1906

SOCIETE D'ETUDE ET DE DEVELOPPEMENTS
DE LA CATALYSE INDUSTRIELLE "SOCATY"

GOMEZ ACEBO Y MORA
P. R.