

331352



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, DES CARBURANTS  
ET LUBRIFIANTS.

Residencia: 1 et 4, Avenue de Bois-Préau, RUEIL-MALMAISON  
(Hauts de Seine) FRANCIA.

Enunciado: "PROCEDIMIENTO DE DEPURACION DE UN GAS QUE -  
CONTIENE COMPUESTOS SULFURADOS Y MAS PARTICU-  
LARMENTE SULFURO DE HIDROGENO".

Prioridad: de la solicitud de patente francesa No. P.V.  
31.897 del 18 Septiembre 1.965.

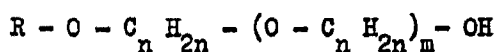
-----



1                    La presente invención se refiere a un procedimiento de  
depuración de un gas contentivo de impurezas sulfuradas y particular-  
mente de sulfuro de hidrógeno, por disolución de estas últimas en  
un disolvente orgánico y conversión de las impurezas disueltas en  
5                    azufre por oxidación.

                    Según la invención, un gas que contiene impurezas sul-  
furadas se pone en contacto con un monoéter de poliol contentivo  
de una alcanolamina o morfolina en solución, tratándose la solución  
obtenida con un gas que contiene oxígeno molecular y con una base  
10                    mineral, y se separa de la solución el azufre liberado.

                    Los monoéteres de polioles preferidos responden a la  
fórmula general:

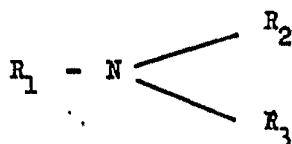


15                    donde R es un radical alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de car-  
bono, n es igual a 2, 3 ó 4 y m es igual a 0, 1 ó 2.

                    A título de ejemplos, mencionaremos:

- el éter monometílico del etilenoglicol
- el éter monoisopropílico del etilenoglicol
- el éter monohexílico del etilenoglicol
- 20                    - el éter monoetílico del propilenoglicol-1,2
- el éter monometílico del butilenoglicol-1,4
- el éter monometílico del dietilenoglicol
- el éter monobutílico del dietilenoglicol
- el éter monoetílico del trietilenoglicol
- 25                    - el éter monometílico del trietilenoglicol.

                    Como alcanolamina, se tomará de preferencia un compues-  
to de fórmula





1 donde uno por lo menos de los restos  $R_1$  a  $R_3$  es un grupo  $-C_p$   
 $H_{2p} - OH$ , donde  $p$  es un número entero de 2 a 6, perteneciendo los  
otros restos al grupo formado por el átomo de hidrógeno, el grupo  
alquilo de 1 a 8 átomos de carbono y el radical  $-C_r H_{2r} - OH$ , don-  
5 de  $r$  es un número entero de 2 a 6.

Como ejemplos, mencionaremos la monoetanolamina, la  
dietanolamina, la trietanolamina, la monopropanolamina, la monoiso-  
propanolamina, la butanolamina-1,4, la hexanolamina-1,6, la N-metil-  
dietanolamina, la N-butildipropanolamina, la N,N-dimetilmonoetanol-  
10 mina y la diisopropanolamina.

Como morfolina, se preferirá la morfolina no sustituida.

La proporción de alcanolamina representará con ventaja  
de 0,1 a 50 % del peso del éter de glicol, de preferencia de 1 a 10 %  
de este peso. Las proporciones más bajas o más elevadas se traducen  
15 en un menor rendimiento de azufre.

Será indicado un alto contenido de alcanolamina cuando  
el gas tratado contenga una fuerte proporción de dióxido de carbono.

La presencia de agua en proporción inferior al 50 %, y  
de preferencia inferior al 20 % del peso de éter, puede tolerarse.

20 El gas contentivo de oxígeno molecular podrá ser oxígeno  
puro o una mezcla de oxígeno con un gas inerte tal como nitrógeno.  
La proporción de oxígeno podrá, si así se desea, ser más baja o más  
elevada que en el aire.

El tratamiento de oxidación puede realizarse a continua-  
25 ción del tratamiento de absorción, en una zona distinta, o asimismo  
pueden ser los dos tratamientos simultáneos y realizados en una zona  
de reacción única.

Los tratamientos separados serán preferidos cuando sea  
indeseable la introducción de oxígeno o de aire en el gas que se tra-  
30 ta de depurar. Por el contrario, cuando esta presencia no es perju-



1       dicial, se podrá operar en una sola etapa. El procedimiento en una  
sola etapa es particularmente indicado cuando el gas que se trata de  
depurar contiene oxígeno libre.

5       La proporción de oxígeno deberá ser suficiente para ase-  
gurar la conversión del hidrógeno sulfurado en azufre según la reac-  
ción:



Será, sin embargo, ventajoso utilizar un exceso de oxí-  
geno.

10       Puede separarse el azufre de la fase líquida por cualquier  
medio apropiado tal como la decantación, o filtración, en estado só-  
lido o líquido.

15       Las operaciones de absorción se realizan de preferencia  
a una temperatura poco elevada, comprendida por ejemplo entre 0 y  
100°C, de preferencia entre 10 y 50°C. Se puede operar bajo la presión  
atmosférica o bajo una presión diferente, de preferencia más elevada  
que esta última. Las presiones comprendidas entre 1 y 100 atmósferas  
son particularmente indicadas.

20       En caso de operación bajo una presión débil, por ejemplo  
bajo la presión normal, se preferirá utilizar éteres de glicoles y  
alcanolaminas poco volátiles para evitar las pérdidas por evaporación.  
Se preferirán en tal caso compuestos que tengan una temperatura de  
ebullición normal comprendida entre aproximadamente 170 y 300°C.

25       Puede realizarse la oxidación en el mismo campo de tempe-  
raturas y de presiones.

30       Como gas de alimentación, se utilizará cualquier gas que  
contenga impurezas sulfuradas tales como, por ejemplo, sulfuro de hi-  
drógeno o mercaptanos, incluso en débiles proporciones. Un caso parti-  
cularmente interesante es el de la purificación de los gases indus-  
triales tales como el gas de alumbrado, el gas de coquería, el gas de



1     agua, el gas natural, etc...

La presencia de dióxido de carbono no es perturbadora, ya que este gas sólo queda retenido en bajo grado, en particular cuando se efectúan simultáneamente la absorción y la oxidación. Cuando estas  
5     dos operaciones se efectúan separadamente, el dióxido de carbono absorbido por la fase acuosa es expulsado de esta última por el gas oxidante.

Cuando el gas tratado contiene hidrocarburos licuables por simple compresión, algunos de estos hidrocarburos, presentes en el gas de alimentación, podrán ser retenidos y liberados posteriormente  
10    mediante caldeo de la solución, descompresión o arrastre por un gas inerte. Se puede, pues, realizar así simultáneamente la desulfuración y el desgasolinado de los gases industriales, así como la separación del propano, del butano, etc...

Las pruebas realizadas con disolventes distintos de los retenidos según la invención no han permitido obtener azufre con un  
15    rendimiento elevado, haciéndose entonces importante la formación de subproductos.

En la zona de oxidación (o en la zona única de reacción) se observa generalmente una coloración pardo-roja, en la proximidad del  
20    punto de admisión del gas oxidante, mientras que el color pasa al amarillo en el extremo de la zona de contacto. La primera coloración corresponde probablemente a la formación de polisulfuros, los cuales son ulteriormente convertidos en azufre amarillo. La existencia de una coloración amarilla traduce, pues, el buen funcionamiento del sistema.

25    Como la reacción es rápida, es generalmente suficiente utilizar un aparato de pequeñas dimensiones.

La oxidación de  $\text{SH}_2$  conduce, además de a la producción de S elemental, a la formación de subproductos, compuestos oxigenados del azufre tales como tiosulfatos, politionatos, e incluso sulfatos  
30    de las alcanolaminas.



1                   La cantidad de estos compuestos es débil con respecto  
a la del azufre formado, para temperaturas inferiores a 50°C, pero  
la acumulación de estas impurezas reduce la cantidad de alcanolamina  
disponible para la absorción de los gases sulfurados formando sales  
5                   estables a temperatura ordinaria.

                  Para permitir que la reacción prosiga indefinidamente,  
es necesario descomponer estos productos: el método más simple con-  
siste en añadir una cantidad equivalente de un compuesto básico mine-  
ral tal como un óxido, hidróxido o carbonato de metal alcalino o al-  
10                  calinotérreo, o de amoníaco. Mencionaremos la sosa, la potasa, la  
cal, el amoníaco, el carbonato sódico, potásico o amónico en solución  
acuosa concentrada o diluída o en estado sólido disperso. Se obtienen  
los mejores resultados con la sosa y la potasa en solución acuosa de  
concentración superior a 5 % en peso.

15                  La alcanolamina se regenera así, mientras que las impure-  
zas forman una sal alcalina. Esta última es poco soluble en la mezcla  
pero se separa en solución acuosa por salinización para cantidades  
mayores.

                  La proporción de compuesto básico a añadir depende esen-  
20                  cialmente de las condiciones de la reacción; habitualmente representa  
de 0,01 % a 10 % del peso de azufre presente bajo la forma combinada  
en los gases que se trata de depurar.

                  Otra forma de destrucción de los subproductos citados,  
utilizable en combinación con la precedente, consiste en hacer pasar  
25                  la solución de alcanolamina a una temperatura elevada, comprendida,  
por ejemplo, entre 70 y 200°C, de preferencia entre 100 y 130°C, en  
atmósfera no oxidante.

                  Determinados compuestos del azufre se descomponen, en  
efecto, a estas temperaturas, y en particular, a la temperatura de  
30                  fusión del azufre.



1                   Se puede, por tanto, recogiendo el azufre en estado fundido, regenerar al menos parcialmente la solución, lo cual implica una economía en el empleo de compuestos básicos.

5                   Los esquemas anexos ilustran, a título de ejemplos, la realización del invento en una sola etapa (figura 1) o en dos etapas (figura 2).

10                   En la figura 1, la columna 1 que contiene, por ejemplo, una solución de dietanolamina al 5 % en el monobutiléter del etilenglicol es alimentada en gas contentivo de hidrógeno sulfurado por la línea 2 y en aire por la línea 3. Los gases vuelven a salir, mezclados, por la línea 4, desembarazados del hidrógeno sulfurado. El azufre es extraído por la línea 5.

15                   En la línea 2, la columna de absorción 10 es alimentada en gas que contiene dióxido de carbono, hidrógeno sulfurado e hidrocarburos normalmente gaseosos, por el conducto 11. El gas depurado sale por el conducto 12. Se mantiene la columna bajo presión superatmosférica.

                  Se extrae el líquido por la línea 13 y pasa a un decompresor 14 y más tarde a la columna 15.

20                   En cabeza, por la línea 16, se separan los hidrocarburos que se habían licuado o disuelto en el disolvente y que se vaporizan por el hecho de la descompresión. El líquido pasa por la línea 17 a la columna 18. Es admitido aire por la línea 19. Se extrae el azufre por el conducto 20.

25                   La fase gaseosa (exceso de aire que arrastra hidrocarburos y gas carbónico, eventualmente) sale por el conducto 21, en tanto que la fase líquida pasa por la línea 22, el compresor 23 y la línea 24.

30                   Debe entenderse que el funcionamiento bajo presiones diferentes en las dos columnas, tal como queda descrito, es particular-



1 mente indicado cuando se quiere aprovechar la operación para extraer hidrocarburos fácilmente licuables del gas. Cuando el hidrógeno sulfurado es el único gas a extraer, se puede operar bajo la misma presión en las dos columnas.

5 Los ejemplos siguientes, no limitativos, ilustran la invención:

EJEMPLO 1

Se trata aire contaminado de  $\text{SH}_2$  y  $\text{CO}_2$ , de la composición siguiente, en volumen:

10  $\text{SH}_2$  : 2,5 %  
 $\text{CO}_2$  : 5 %  
 $\text{O}_2$  : 18,5 %  
 $\text{N}_2$  : 74 %

15 Se hace pasar este gas, a razón de 50 litros/hora, a la temperatura de  $30^\circ \text{C}$ , por  $100 \text{ cm}^3$  de una solución con 5 % en volumen de dietanolamina en monobutiléter de etilenoglicol.

A la salida, el gas tiene la composición siguiente (en volumen):

26  $\text{SH}_2$  : no detectable con acetato de plomo  
 $\text{CO}_2$  : 5,2 %  
 $\text{O}_2$  : 17,9 %  
 $\text{N}_2$  : 76,9 %

En rendimiento en azufre es cuantitativo.

25 Después de unas 5 horas de este tratamiento, la conversión de  $\text{SH}_2$  no es ya total y desciende progresivamente.

EJEMPLO 2

El ejemplo 1 se repite introduciendo  $1 \text{ cm}^3$ /hora de una solución acuosa de carbonato de sodio a 70 g/litro en la solución de etanolamina.

30 Después de 50 horas, la conversión de  $\text{SH}_2$  sigue siendo



1 total.

EJEMPLO 3

Se trata un gas de la siguiente composición, en volumen:

5 CH<sub>4</sub> : 91 %  
SH<sub>2</sub> : 9 %

Se opera en dos columnas.

La absorción por una solución de dietanolamina de 5 % en volumen en el monometiléter del etilenoglicol se realiza en una primera columna a 25°C bajo una presión de 10 kg/cm<sup>2</sup>. El caudal de gas a la entrada es de 11 litros/hora, en las condiciones normales, el del disolvente es de 0,2 litros/hora. Se recogen 9,5 l/hora de metano que no da reacción con el acetato de plomo.

15 Una descompresión del disolvente, extraído de la columna, hasta 1 kg/cm<sup>2</sup> proporciona 0,45 l/hora de metano.

La oxidación tiene lugar en una 2ª columna en cuya base se inyectan 40 l/h de aire.

Se convierte el hidrógeno sulfurado en azufre. El efluente gaseoso de esta columna posee la composición aproximada siguiente (en volumen):

O<sub>2</sub> : 18,83 %  
N<sub>2</sub> : 81,05 %  
CH<sub>4</sub> : 0,12 %

25 Se recicla el disolvente regenerado, después de una compresión, en la columna de absorción.

El rendimiento en azufre es cuantitativo.

Cada 6 horas, se añade 0,5 g de CO<sub>3</sub> Na<sub>2</sub> seco al disolvente para regenerar el mismo.

EJEMPLO 4

30 Se trata a contracorriente un gas correspondiente a 7



1        litros/hora de  $\text{SH}_2$  y 150 litros/hora de nitrógeno por un disolvente formado de 94 % (en peso) de éter monometílico de trietilenoglicol, 1 % de dietanolamina y 5 % de agua, utilizado a razón de 10 litros/hora. Se opera a  $25^\circ\text{C}$  bajo la presión atmosférica.

5                        El gas es totalmente desembarazado de  $\text{SH}_2$ .

                          La formación de azufre es cuantitativa.

                          El disolvente es tratado a continuación a contracorriente, en una zona distinta, por una mezcla formada por 100 l/h de aire y 0,4 l/h de  $\text{NH}_3$  a la temperatura de  $30^\circ\text{C}$  bajo presión atmosférica.

10                        No se observa desactivación notable, incluso después de 50 horas de acción.

#### EJEMPLO 5

                          Se trata a contracorriente 2000  $\text{m}^3$ /hora (volumen expresado en las condiciones normales) de un gas formado por 97 % de metano, 2 % de  $\text{SH}_2$  y 1 % de  $\text{CO}_2$  (en volumen), por un disolvente formado por 95 % (en peso) de éter monoetilico del trietilenoglicol y por 5 % de dietanolamina, utilizado a razón de 10  $\text{m}^3$ /hora. Se opera a  $30^\circ\text{C}$  bajo 10 atmósferas.

                          El gas es totalmente desembarazado de  $\text{SH}_2$ .

20                        Se descompresiona la fase líquida hasta la presión normal y después se trata a contracorriente por 750  $\text{m}^3$ /hora (volumen expresado en las condiciones normales) de aire, a la temperatura de  $40^\circ\text{C}$ . Se regenera continuamente esta fase líquida por adición de 3 kg/hora de sosa (peso seco) bajo la forma de solución acuosa de 20 % en peso.

25                        El azufre obtenido está fundido.

                          El rendimiento en azufre es prácticamente cuantitativo.

                          En resumen, la Patente de Invención que se solicita, recaerá sobre las siguientes:

30



1

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de depuración de un gas que contiene compuestos sulfurados y más particularmente sulfuro de hidrógeno, con producción de azufre, por oxidación de los compuestos sulfurados, que comprende la puesta en contacto del gas con la solución de una alcanolamina o de una morfolina en un monoalquiléter de poliol, el tratamiento de la solución resultante por un gas contentivo de oxígeno molecular así como por una base mineral y la separación del azufre resultante.

5

10

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la alcanolamina o la morfolina representa de 0,1 a 50 % del peso del éter de poliol.

15

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la base mineral se utiliza a razón de 0,01 a 10 % del peso de azufre del gas a depurar.

20

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el tratamiento por el oxígeno sigue al tratamiento de puesta en contacto del gas con la solución de alcanolamina.

25

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que los tratamientos de absorción y de oxidación son simultáneos y se realizan en la misma zona de reacción.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que se regenera la solución de alcanolamina o de morfolina por caldeo a 70 - 200°C, de preferencia 100 - 130°C.

30

7. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDI-  
MIENTO DE DEPURACION DE UN GAS QUE CONTIENE COMPUESTOS SULFURADOS



Y MAS PARTICULARMENTE SULFURO DE HIDROGENO".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de doce páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

5

Madrid, 17 de Septiembre 1.966

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

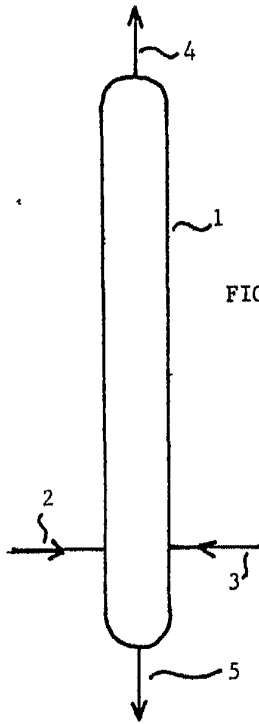


FIG. 1

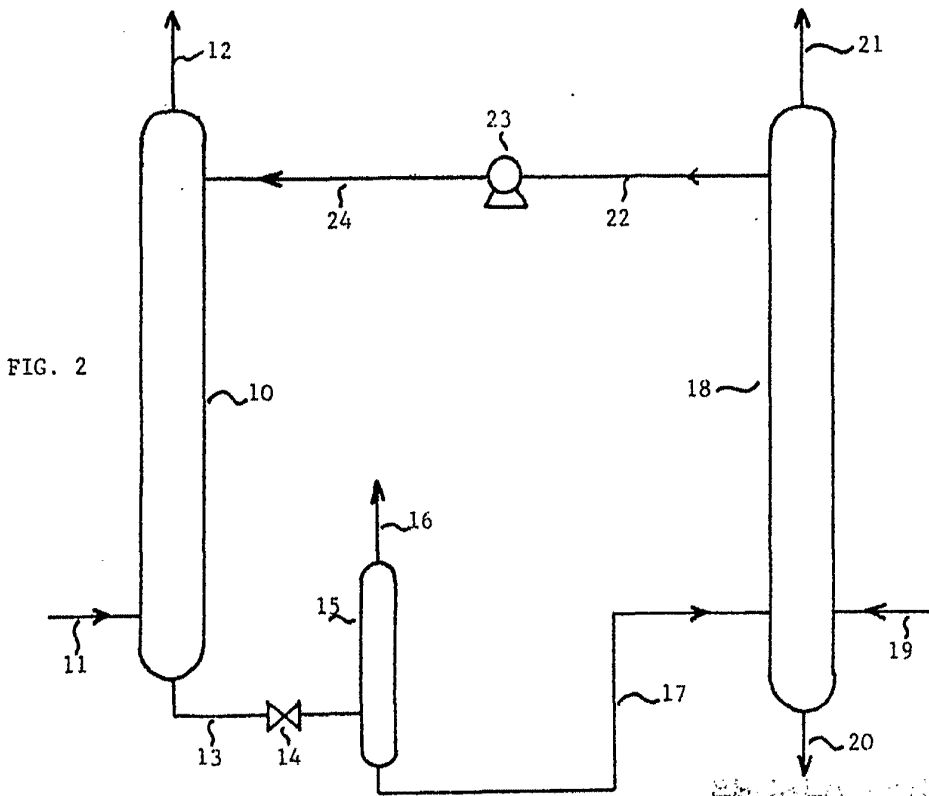


FIG. 2

MADE IN FRANCE  
MARCH 17 1966

*Handwritten signature or initials.*