

16 AGO 1967

344144



P - 35.735

P - 6256 Sp.

Memoria descriptiva

344144

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ
N.V.

entidad / ~~denacionalidad~~ holandesa

con domicilio en 30 Carel van Bylandtlaan, La Haya, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACION DE GASES
ACIDOS DESDE UNA MEZCLA GASEOSA"
(Clase Internacional B01d C10k)



Este invento se refiere a la eliminación de gases ácidos desde mezclas gaseosas mediante absorbentes selectivos.

5 En la presente memoria, el término "gas" representa tanto gases como vapores.

Anteriormente, se han propuesto un cierto número de métodos para la purificación de gases contaminados con componentes ácidos, tales como sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono. Algunos de estos métodos emplean 10 soluciones acuosas de alcanolaminas, e implican la formación de sales de alcanolina de los gases ácidos, siendo descompuestas subsiguientemente estas sales, usualmente por calentamiento, para regenerar la solución y para retirar o eliminar los compuestos absorbidos. Sin embargo, 15 dichas soluciones tienen solo una solubilidad relativamente limitada para los gases ácidos, incluso cuando estos últimos se encuentran bajo una alta presión parcial, lo cual da como resultado la necesidad de utilizar altas proporciones de solución a gas.

20 A diferencia de dichos "disolventes químicos" ciertas clases de materiales son considerados como "disolventes físicos". Ejemplos de los mismos son los sulfóxidos de dialcoholo, que parece que actúan de una manera puramente física, absorbiendo físicamente a los gases ácidos, sin la formación de ningún producto de reacción evidente. Uno de los problemas que aparecen con dichos disolventes físicos es la dificultad de obtener una 25 eliminación completa o sustancialmente completa de los contaminantes ácidos.

30 El presente invento hace posible superar las des

344 144



ventajas inherentes a la utilización de los absorbentes conocidos hasta ahora.

El presente invento se refiere a un procedimiento para la eliminación de gases ácidos desde una mezcla gaseosa con un absorbente líquido que contiene al menos una amina básica, que tiene un pK_b de 3-14 a 25°C, y al menos un sulfóxido de dialcoholo.

Para los fines de la presente memoria, el compuesto neutro sulfuro de carbonilo (COS) es clasificado también como un gas ácido, ya que en el procedimiento del presente invento también este compuesto es eliminado, al menos parcialmente, de la mezcla gaseosa que es tratada con el absorbente líquido.

El absorbente líquido comprende al menos una amina débilmente básica que actúa como disolvente químico, y que tiene un pK_b de 3-14 a 25°C. El símbolo: pK_b representa el valor negativo del logaritmo de la constante de disociación básica de la amina, teniendo una base fuerte un bajo valor de pK_b , y una base débil un alto valor de pK_b . Un grupo muy apropiado de aminas está constituido por las alcanolaminas, especialmente las que tienen 1 a 4 átomos de carbono, y preferiblemente 2 a 3 átomos de carbono, por radical alcohol, mientras que especialmente se pueden utilizar con ventaja las dialcanolaminas, siempre con la condición de que el valor de pK_b se encuentre dentro del margen especificado. Especies típicas son, entre otras, monoetanolamina, dietanolamina, dipropanolaminas, y mezclas de las mismas. Otros grupos de aminas que se pueden utilizar son alcoholaminas, fenil alcohol aminas, alcoxi alcohol aminas,



y alcoxi aril aminas, que tienen un valor de pK_b de 3-14 a 25°C. Ejemplos típicos de estos grupos son dimetil amina, metil etil amina, fenil etil amina, 2,4-fenileno diamina y metoxi etil diamina.

5 La amina básica que se prefiere particularmente es la diisopropanolamina, ya que sus propiedades comprenden excelente absorción química y fácil regeneración.

El absorbente líquido comprende también al menos un sulfóxido de dialcoholo, que actúa como disolvente físico. El sustituyente alcoholo en el átomo de azufre puede ser cualquier grupo alcoholo, pero usualmente se concede la preferencia a grupos alcoholo con 1 a 4 átomos de carbono. El sulfóxido de dimetilo es el disolvente físico mas preferido.

15 El contenido de amina del absorbente líquido se encuentra usualmente dentro del margen de 7,5 a 70% en peso, y preferiblemente dentro del margen de 30 a 60% en peso, consistiendo el resto del absorbente líquido en al menos un sulfóxido de dialcoholo, y posiblemente, pero no necesariamente, otros componentes.

Se ha encontrado que algunas veces puede ser ventajosa la presencia de otros componentes. Así, absorbentes líquidos que contienen también una cierta cantidad de agua, por ejemplo dentro del margen de 1 a 30% en peso, pueden ser algunas veces apropiados, particularmente a causa de su mas baja viscosidad y su más fácil y más barata aptitud para ser regenerados. Otros componentes, tales como glicoles, pueden estar también presentes.

Los absorbentes líquidos más preferidos son mezclas de diisopropanolamina con sulfóxido de dimetilo.



Se prefiere especialmente un absorbente líquido que contiene 30 a 60% en peso de diisopropanolamina, 10 a 69% en peso de sulfóxido de dimetilo, y 1 a 30% en peso de agua. Un absorbente muy apropiado es uno que
5 contiene 45% en peso de diisopropanolamina, 40% en peso de sulfóxido de dimetil y 15% en peso de agua.

Los absorbentes líquidos pueden ser componentes puros o componentes de calidad técnica; en el último caso, puede ser deseable o necesario algunas veces aplicar
10 uno o más tratamientos de purificación a los componentes o a sus mezclas, antes de poner en utilización al absorbente líquido.

Mezclas gaseosas que pueden ser tratadas ventajosamente por el procedimiento de acuerdo con el invento
15 incluyen gas natural, gas de refinería, gas de ciudad, gas de combustión, y gases que contienen hidrógeno y que contienen monóxido de carbono, que se obtienen por combustión incompleta de materiales hidrocarbonados o carbonosos por medio de aire, aire enriquecido en oxígeno
20 u oxígeno, posiblemente en presencia de vapor de agua añadido. El procedimiento es particularmente atractivo para el tratamiento de mezclas gaseosas que contienen altas proporciones de gases ácidos, tales como sulfuro de hidrógeno, dióxido de carbono y/o sulfuro de carbonilo,
25 cuando se desea obtener gases de producto que contengan solo cantidades muy pequeñas de gases ácidos. El procedimiento puede ser utilizado para tratar los gases también contienen hidrocarburos de mas alto peso molecular, apropiados como componentes de la gasolina (aquí denominados "hidrocarburos del tipo de la gasolina"), en cuyo
30



caso puede ser adaptado de manera tal que un material de alimentación de este tipo es desdoblado en gases ácidos, gas desulfurado e hidrocarburos del tipo de la gasolina.

5 La operación básica del procedimiento del invento comprende tratar a la mezcla gaseosa con el absorbente líquido, usualmente a presiones elevadas, por ejemplo en el margen de 7 a 70 kg/cm². Como temperatura de absorción, se prefiere una temperatura de 20 a 80°C, pero
10 se pueden aplicar, si se desea, temperaturas fuera de este margen. Se prefiere usualmente el contacto en contracorriente en una columna absorbente. En dicha operación, se efectúa un contacto íntimo en una columna vertical, en que el gas tratado abandona la columna cerca
15 de la parte superior, o en la parte superior, mientras que el absorbente líquido "graso" (que contiene gases ácidos extraídos) abandona la columna en el fondo o cerca del fondo de la misma. La columna está provista preferiblemente con platos de fraccionamiento, con deflectores o con otros medios de contacto entre gas y
20 líquido.

Frecuentemente, particularmente cuando el gas de alimentación contiene hidrocarburos del tipo de la gasolina, es útil conducir la operación de absorción de
25 dicha columna absorbente, bajo condiciones de absorción rectificativa.

Pueden utilizarse también otros procedimientos y equipos conocidos para la puesta en contacto de mezclas gaseosas con absorbentes líquidos.

30 El absorbente líquido "graso" contiene gases

344144



ácidos, disueltos física y químicamente, tales como sulfuro de hidrógeno, dióxido de carbono y sulfuro de carbonilo, posiblemente junto con hidrocarburos del tipo de la gasolina, originalmente presentes en la mezcla gaseosa. Este es sometido normalmente a regeneración y después es utilizado de nuevo en el procedimiento.

El procedimiento de acuerdo con este invento es especialmente atractivo debido a la reducida cantidad de absorbente líquido que se requiere para la absorción de una cantidad dada de gases ácidos, comparado con la absorción de una cantidad similar de gases ácidos por medio de soluciones acuosas de alcanolamina. Así, se obtienen altos grados de eliminación de gases ácidos con proporciones bastante bajas de absorbente a gas. Una ventaja importante adicional de la utilización del absorbente líquido de este invento, comparado con los absorbentes acuosos de alcanolamina, consiste en la pequeña capacidad calorífica del presente absorbente mixto, comparada con la de la solución acuosa de alcanolamina. Consiguientemente, incluso con un flujo volumétrico dado de absorbente, son mucho más bajas las necesidades de calor y de agua de refrigeración del procedimiento para el sistema combinado e integrado de absorción y regeneración.

Otra ventaja reside en la posibilidad de alcanzar una eliminación selectiva de sulfuro de hidrógeno desde mezclas gaseosas que contienen tanto sulfuro de hidrógeno como dióxido de carbono, siendo posible dicha eliminación selectiva por reducción del tiempo de contacto entre la mezcla gaseosa y el absorbente líquido, por ejemplo por reducción del número de platos de contacto,

344144



o de la altura del líquido de absorción en los platos.

Otra ventaja adicional consiste en que el absorbente líquido acuoso de acuerdo con el invento hace posible manipular gases de alimentación que contienen grandes cantidades de hidrocarburos normalmente líquidos que son mucho más difíciles de tratar con los absorbentes acuosos de alcanolamina ordinarios. Esto es debido al hecho de que si dichas corrientes fuesen tratadas de esta manera, se separaría una fase hidrocarbonada líquida en el fondo de la columna absorbente, debido a la muy limitada solubilidad de los hidrocarburos en las alcanolaminas acuosas.

La regeneración del líquido de absorción "graso" puede realizarse de una manera de por sí conocida, por ejemplo calentando y/o separando con vapor de agua. De esta manera, el líquido "graso" puede ser separado con vapor de agua en trabajo en contracorriente en una columna vertical de regeneración o separación.

Las ventajas de la versión del procedimiento en la que se utiliza un absorbente líquido de acuerdo con el presente invento que contiene un bajo porcentaje de agua, son evidentes principalmente en la regeneración del absorbente líquido "graso" por medio de vapor de agua. Se ha encontrado que la presencia de una pequeña proporción de agua, (por ejemplo de 1 a 30%) permite la utilización de temperaturas de regeneración sustancialmente menores que las que se requieren cuando se utiliza un absorbente anhidro, o exento de agua. Así, es posible emplear temperaturas de regeneración entre aproximadamente 110°C y aproximadamente 190°C a presiones entre aproxima-

344144



damente 1 y aproximadamente 3 kg/cm² absolutos cuando está presente la anterior proporción de agua, mientras que para la regeneración completa de absorbentes anhidros correspondientes se requieren temperaturas que pueden ser superiores a 200°C, incluso cuando se emplea la bastante costosa separación en vacío. La utilización de estas más bajas temperaturas tiene varias ventajas. En primer lugar, se reduce grandemente el peligro de degradación térmica de los componentes orgánicos del absorbente líquido. En segundo lugar, la diferencia de temperaturas entre la columna absorbente y la columna de regeneración es mantenida en un valor mínimo, haciendo de esta manera mucho menos estrictas a las necesidades de calentamiento y enfriamiento que en el caso de un sistema anhidro.

Los gases ácidos abandonan la columna de regeneración en la parte superior o cerca de la parte superior, y usualmente son enfriados para condensar el agua contenida en ellos. Al menos parte de este agua es reciclada usualmente a la columna de regeneración como una corriente de reflujo, para asegurar el deseado contenido de agua del absorbente líquido; incluso, se puede tener que suministrar agua adicional en algunos casos.

En vista de su fácil regenerabilidad, se prefiere emplear un absorbente líquido con un alto contenido de agua. Por otra parte, la proporción de agua no deberá ser tan alta que el contenido de agua de los gases tratados pueda resultar indeseablemente alto. Además, un más alto contenido de agua en el absorbente líquido reduce la capacidad de absorción del líquido absorbente, para ga-

344 144



ses ácidos, aunque esta desventaja puede ser compensada hasta una cierta extensión por una reducción selectiva de la solubilidad de hidrocarburos. En vista de esto, se prefieren usualmente contenidos de agua en el absorbente
5 líquido de 1 a 15% en peso.

En los casos en que el líquido de absorción "graso" contiene cantidades apreciables de hidrocarburos del tipo de la gasolina, puede ser atractivo algunas veces conducir a esta absorbente desde la parte del fondo
10 de la columna absorbente a una zona de evaporación súbita, en la que se reduce la presión (por ejemplo hasta 1,5-8 kg/cm² absolutos) con el fin de eliminar al menos parte de los hidrocarburos conjuntamente o simultáneamente absorbidos, junto con la cantidad más pequeña posible
15 de los gases ácidos. En la subsiguiente columna de regeneración, la solución remanente es calentada hasta una temperatura suficiente para volatilizar los gases ácidos remanentes, que abandonan la columna en la parte superior o cerca de la parte superior. En esta columna, la presión
20 puede ser, si se desea, algo más baja que en la zona de evaporación súbita.

En una realización preferida del presente invento, los hidrocarburos del tipo de la gasolina que se obtienen en mezcla con los gases ácidos en las zonas de evapo-
25 ración súbita y/o de regeneración, son separados de éstos poniendo en contacto los gases ácidos con un aceite "esponja" o absorbente que comprende hidrocarburos del tipo de gas-oil. Los últimos tienen normalmente de 12 a 18 átomos de carbono por molécula. De esta manera, los hi-
30 drocarburos del tipo de la gasolina son extraídos de los

344 144



gases ácidos. Los gases ácidos están entonces dispuestos para el almacenamiento o para la utilización ulterior, por ejemplo para la producción de azufre en una instalación de Claus. La presencia de hidrocarburos en mezclas
5 gaseosas que han de ser transformadas en instalaciones de Claus puede ser indeseable, a causa de la posibilidad de producir azufre decolorado.

La eliminación de hidrocarburos del tipo de la gasolina desde los gases ácidos con un aceite absorbente
10 puede efectuarse en una sección superior de la zona de evaporación súbita, o en la columna de regeneración o en torres de purificación o de lavado separadas que siguen a la columna de evaporación súbita y/o a la columna de regeneración, preferiblemente a una temperatura de 25
15 a 85°C.

El aceite absorbente "graso", que contiene hidrocarburos extraídos del tipo de la gasolina puede ser regenerado, por ejemplo calentándolo para evaporar los hidrocarburos del tipo de la gasolina. Los hidrocarburos
20 del tipo de la gasolina volatilizados pueden ser liberados por rectificación, si es necesario, de cualquier cantidad de gas ácido residual.

Ejemplo.-

Un gas de refinería que contenía 8,65% en volumen de H₂S, 2,52% en volumen de CO₂, 0,0033% en volumen de azufre mercaptánico y 0,01% en volumen de azufre en forma de sulfuro de carbonilo, fué tratado, de acuerdo con el procedimiento del invento, con un absorbente líquido que contenía 45% en peso de diisopropanolamina,
25 40% en peso de sulfóxido de dimetilo y 15% en peso de
30



agua.

Se utilizó una columna de absorción vertical provista de 30 platos con caperuzas de borboteo, o casquetes de burbujeo.

5 El gas fué introducido cerca del fondo de esta columna con un caudal de 13400 m³ en condiciones normales por hora (a 0°C y a 1 atmósfera absoluta) siendo de 40°C la temperatura de entrada.

10 El absorbente líquido fué introducido cerca de la parte superior con un caudal de 52.000 kg por hora, siendo también de 40°C su temperatura. La temperatura en la parte inferior o del fondo de la columna era de aproximadamente 55°C, mientras que la temperatura en la parte superior era de aproximadamente 40°C. La absorción se rea-
15 lizó a una presión de aproximadamente 20 atmósferas absolutas. El gas tratado que abandonaba la columna de absorción en su parte superior contenía 0,0002% en volumen de H₂S, 0,02% en volumen de CO₂, menos de 0,0001% en volumen de azufre mercaptánico y menos de 0,0005% en volu-
20 men de azufre en la forma de sulfuro de carbonilo.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 17 de Agosto de 1.966, bajo el n.º. 36.829/66, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

344144



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:

- 1.- Un procedimiento para la eliminación de gases ácidos desde una mezcla gaseosa, que comprende tratar a la mezcla gaseosa con un absorbente líquido que contiene al menos una amina básica, que tiene un pK_b de 3-14 a 25°C, y al menos un sulfóxido de dialcoholo.
- 2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que la amina básica es una alcanolamina.
- 3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en que la alcanolamina tiene 1 a 4 átomos de carbono por radical alcohol.
- 4.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2 y 3, en que la alcanolamina tiene de 2 a 3 átomos de carbono por radical alcohol.
- 5.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2 a 4, en que la alcanolamina es una dialcanolamina.
- 6.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2 a 5, en que la alcanolamina es diisopropanolamina.
- 7.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en que se utiliza un sulfóxido de dialcoholo que tiene grupos al-



cohilo con 1 a 4 átomos de carbono.

8.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en que el sulfóxido de dialcoholo es sulfóxido de dimetilo.

5 9.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en que el absorbente líquido contiene 7,5 a 70% en peso de amina básica.

10 10.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en que el absorbente líquido contiene 30 a 60% en peso de amina básica.

11.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en que el absorbente líquido contiene 1 a 30% en peso de agua.

15 12.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en que se utiliza un absorbente líquido que contiene 30 a 60% en peso de diisopropanolamina, 10 a 69% en peso de sulfóxido de dimetilo y 1 a 30% en peso de agua.

20 13.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en que se utiliza un absorbente líquido que contiene 45% en peso de diisopropanolamina, 40% en peso de sulfóxido de dimetilo y 15% en peso de agua.

25 14.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones en que la absorción se realiza a una presión de 7 a 70 kg/cm² y a una temperatura de 20 a 80°C.

30 15.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en que el

344144



16

absorbente líquido "graso" es regenerado y reciclado.

16.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en que el absorbente líquido "graso", obtenido de la zona de absorción, es regenerado por medio de calentamiento y/o de separación con vapor de agua, y el absorbente regenerado es reciclado a la zona de absorción.

17.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, en que se utiliza un absorbente líquido que contiene de 1 a 30% en peso de agua, y la regeneración se realiza a una temperatura desde aproximadamente 110°C hasta aproximadamente 190°C a una presión desde aproximadamente 1 a aproximadamente 3 kg/cm².

18.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en que una mezcla gaseosa, que también comprende hidrocarburos del tipo de la gasolina, es tratada con el absorbente líquido en una columna absorbente, un absorbente líquido "graso" que comprende hidrocarburos del tipo de la gasolina es retirado del fondo de la columna absorbente y es introducido en una zona de evaporación súbita en la que la presión es reducida con el fin de eliminar al menos parte de los hidrocarburos conjuntamente o simultáneamente absorbidos, junto con la menor cantidad posible de los gases ácidos, siendo introducida la solución remanente en una columna de regeneración, en la que es calentada hasta una temperatura suficiente para volatilizar los gases ácidos remanentes.

19.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que

344144

16



una mezcla de hidrocarburos del tipo de la gasolina y de gases ácidos es retirada del absorbente líquido "graso", y los hidrocarburos del tipo de la gasolina son separados de la mezcla poniéndola en contacto con un aceite "esponja" o absorbente, que comprende componentes del tipo de gas-oil.

20.- Un procedimiento para la eliminación de gases ácidos desde una mezcla gaseosa.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 18 de Mayo de 1967

P. A.

Alberto de Elzaburu
Por/Pres.

BPD/.

344144