

P - 36.775

346916

EB/86

"Superfine purification"

**Memoria descriptiva**

12 FEB 1968



para solicitar **PATENTE DE INVENCION**

por **20 años**

a nombre de **THE GAS COUNCIL**

entidad / ~~denacionalidad~~ británica

con domicilio en **4-5 Grosvenor Place, Londres, Inglaterra.**

por: **"UN PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACION DEL AZUFRE DEL GAS NATURAL Y DE GASES ANALOGOS"** (Clase Internacional C10k)

2-1-68

- 1 -

**POOR  
QUALITY**



La invención se refiere a un proceso para la eliminación de azufre del gas natural y gases análogos formados principalmente por metano.

El gas natural consiste principalmente en metano. Puede contener una pequeña proporción, hasta alrededor de un 10 por ciento, de hidrocarburos gaseosos superiores. También puede haber presente nitrógeno. El gas natural de ciertas procedencias puede también contener compuestos de azufre. El sulfuro de hidrógeno que pueda estar contenido en la mezcla se elimina fácil y totalmente por los procedimientos conocidos, antes de hacer la distribución del gas, pero puede haber pequeñas proporciones de compuestos (compuestos orgánicos de azufre) que no son eliminados por estos procedimientos. Además, cuando el gas se distribuye, las disposiciones legales exigen que están presentes en él una o varias sustancias que le proporcionen un olor distintivo similar al del gas de ciudad obtenido por los métodos convencionales de carbonización de la hulla. Generalmente es preciso añadir una sustancia de esta naturaleza, y con este objeto se utiliza normalmente tetrahidrotiofeno (T.H.T.). El T.H.T. que se encuentra en el comercio contiene alrededor del 90 % de tetramatrotiofeno, siendo el resto una mezcla de compuestos afines. La proporción en que se añade viene a ser alrededor de 0'0060 gramos de azufre por m<sup>3</sup> (c.n.) de gas.

Se puede desear utilizar gas natural para producir un gas que corresponda en su composición y propiedades de combustión con el gas de ciudad tal como se distribuye corrientemente, que tenga un poder calorífico alrededor de 4.450 kcal/m<sup>3</sup>. Para este fin el gas natural debe ser



reformado catalíticamente con vapor de agua para obtener un gas rico en hidrógeno y de bajo poder calorífico, añadiéndose después metano no reformado para aumentar el poder calorífico hasta el valor deseado. Alternativamente, se puede reformar una corriente de metano para obtener gas de ciudad, en una operación. Es necesaria una purificación muy completa del gas natural para eliminar el azufre y evitar el envenenamiento de los catalizadores utilizados corrientemente para el reformado con vapor de agua.

Los absorbentes físicos, por ejemplo, carbón activo, han sido propuestos para una rigurosa purificación de gases, tales como metano, de los compuestos de azufre; pero es muy dudoso si el grado de purificación que así se alcanza sería suficiente para el objeto presente. Por tanto, es un objeto de la invención proporcionar un nuevo camino para efectuar una rigurosa purificación del gas natural y gases análogos formados principalmente por metano, eliminando el azufre.

La presente invención proporciona un proceso para la eliminación del azufre del gas natural y gases análogos que consisten principalmente en metano, y que contienen compuestos de azufre como impurezas, proceso que consiste en poner el gas en contacto con un absorbente metálico activo en condiciones tales que el azufre es eliminado del gas por absorción pero sin que el metano experimente ningún cambio fundamental.

Al realizar el proceso de acuerdo con esta invención el gas natural o gases análogos compuestos principalmente de metano, son preferiblemente mezclados o con hidro



12

5  
  
  
  
  
  
  
  
  
  
10

geno o vapor de agua o con una mezcla de hidrógeno y vapor de agua antes de que el gas se ponga en contacto con el absorbente metálico activo, con el fin de evitar reacciones secundarias indeseadas en las que tome parte el metano, tal como la descomposición con deposición de carbono. Las reacciones secundarias indeseadas se exponen más adelante con más detalle. La adición de hidrógeno o vapor de agua sirve también para convertir cualquier hidrocarburo superior al metano, que pueda estar presente en el gas, en metano mediante reacciones de hidrogenación o gasificación.

15  
  
  
  
  
  
  
  
  
  
20

Un absorbente particularmente adecuado se hace mediante la reducción de los compuestos de níquel de una composición rica en níquel de compuestos de níquel coprecipitados con alúmina, análoga a la que se puede utilizar, también después de reducción, como catalizador en los procesos de gasificación de hidrocarburos. La referida composición se utiliza preferentemente para la absorción de azufre sin ningún tratamiento previo excepto la reducción con hidrógeno para proporcionar el níquel metálico activo y sin ningún uso anterior para ningún propósito.

25  
  
  
  
  
  
  
  
  
  
30

A una temperatura adecuadamente escogida, por ejemplo, 300° C. la afinidad de algunos metales activos, por ejemplo, níquel, para el azufre es muy grande. En consecuencia, el azufre es absorbido completamente, por ejemplo por el níquel, el cual se consume progresivamente desde el lado de entrada del relleno de un recipiente hasta que se agota, colocándose entonces una nueva carga. Una corriente de gas natural que ha pasado sobre níquel acti-



12

vo a, algunos 300°C. no puede contener una concentración de azufre que prácticamente afecte al comportamiento del catalizador de níquel al trabajar a temperaturas más altas. Se pueden utilizar otros metales activos, por ejemplo hierro y cobalto.

5

El metano es termodinámicamente estable en elevadas concentraciones a las temperaturas a las que la capacidad de los metales activos para absorber y retener azufre es máxima y es esta propiedad la que hace posible el proceso de la presente invención. Tomando algunas precauciones para prevenir las reacciones de descomposición que el metano puro puede experimentar sobre los catalizadores metálicos activos, y para adaptar las reacciones de los otros hidrocarburos constituyentes del gas natural, cuando éstos están presentes, es posible poner el gas natural en contacto con catalizadores metálicos activos con el propósito de absorber el azufre sin que tengan lugar otras reacciones en una proporción indeseada o sin controlar. En contraste, no sería posible purificar de azufre el gas de síntesis por el método descrito, pues inevitablemente tendrían lugar reacciones de metanización. Esta circunstancia permite al proceso presente de acuerdo con la invención, en el que es posible utilizar como absorbentes catalizadores metálicos activos, diferenciarle de aquellos procesos en los que los catalizadores que han sido utilizados para otras operaciones, por ejemplo, para síntesis de metano, y que han perdido gran parte de su actividad, son posteriormente utilizados para la eliminación del azufre de los gases.

10

15

20

25

30

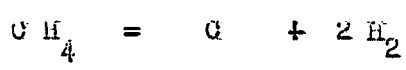
Se entenderá que la absorción de los compuestos de



5

azufre en el proceso de purificación de ésta invención es netamente diferente de las reacciones que tendrían lugar a temperaturas más elevadas sobre un catalizador de gasificación sobre el que pasara gas natural impuro, en que el ensuciamiento del absorbente tiene lugar y se completa en una estrecha zona que inicialmente está situada a la entrada de la carga y que avanza a lo largo de la columna a medida que se va agotando la capacidad del absorbente para retener azufre. En consecuencia, el catalizador reducido y limpio, por ejemplo un catalizador de níquel, situado aguas abajo de la zona de absorción, es activo para las reacciones en las que toma parte el metano, tal como la descomposición

10

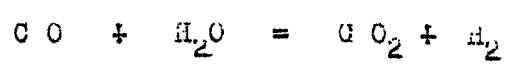
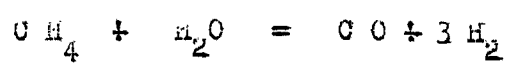


15

que conduzca a la deposición de carbon. Aunque, bajo las condiciones en que generalmente transcurre el proceso, el grado hasta el que termodinámicamente es posible esta reacción es verdaderamente muy pequeño, es necesario evitar o mantener en un mínimo absoluto tales reacciones que ocurren en el caso de tratar un gas que no contenga otros hidrocarburos que el metano, añadiendo al gas que ha de ser purificado un reactivo tal como hidrógeno o vapor de agua que mantenga en todo momento la composición del gas entre límites tales que no sea posible la deposición de carbón debido a la reacción anterior o a la familia de reacciones:

20

25





A las bajas temperaturas a las que tiene lugar la purificación, la presión parcial necesaria del hidrógeno o del vapor de agua es pequeña. Por tanto, la concentración del metano en la mezcla con el vapor de agua y los productos de reacción, o con el hidrógeno, cuando no es posible la deposición de carbon, es elevada.

Un ejemplo de gas natural que contiene concentraciones apreciables de hidrocarburos gaseosos superiores es el gas natural de Argelia, de composición

	$C H_4$	$C_2 H_6$	$C_3 H_8$	$C_4 H_{10}$
10	89'5	7'8	2'1	0'6

por ciento en volumen, y que actualmente se importa en el Reino Unido como líquido refrigerado. Es una ventaja del proceso de acuerdo con ésta invención el que, con algunas limitaciones debidas a las reacciones que ocurren entre los hidrocarburos superiores gaseosos y el hidrógeno o el vapor de agua es aplicable a tales gases.

La mínima proporción de vapor de agua o de hidrógeno, o de una mezcla de los dos, que es necesario mezclar con el gas natural o gases análogos que consisten principalmente en metano para evitar reacciones indeseables, según se expone anteriormente, depende de la proporción y naturaleza de los hidrocarburos superiores presentes. Esta mínima proporción es tanto mayor, cuanto mayor es la proporción total de hidrocarburos superiores (etano, propano, butano y pentano englobados) y, para una proporción determinada de hidrocarburos distintos al metano es tanto mayor cuanto mayor es la fracción de hidrocarburos superiores al etano en dicha proporción.



5

La cantidad de vapor de agua, o de hidrógeno, o de una mezcla de los dos, depende también de la temperatura del lecho de absorbente metálico activo, y es tanto más alta cuanto más alta es la temperatura. En general al utilizar el procedimiento de esta invención la temperatura de reacción está en el intervalo de 250 a 400° C. Es preferible trabajar con este proceso a una temperatura de 350 °C. y particularmente la temperatura más adecuada está alrededor de 300 °C.

10

Sin embargo, la cantidad de vapor de agua que se mezcla con el gas natural o gases análogos es menor de 0'3, y preferiblemente menor de 0'2, volúmenes de vapor de agua por volumen de gas natural.

15

Cuando el gas natural consiste en una mezcla de metano y etano, sin que prácticamente haya presentes otros hidrocarburos gaseosos, se puede emplear una cantidad considerablemente menor de vapor de agua. Así, cuando un gas contiene un 6 por ciento en volumen de etano, y la temperatura del lecho es 300° C, la proporción de vapor de agua será por lo menos de 0'04 volúmenes por volumen de gas natural y preferiblemente se usa una cantidad de vapor de agua entre 0'065 y 0'10 volúmenes por volumen de gas. Cuando la proporción del etano es del 3 por ciento y la temperatura del lecho es 300° C, la proporción mínima de vapor de agua deberá ser 0'0175 volúmenes por volumen de gas natural, y preferiblemente se usa una cantidad de vapor de agua entre 0'025 y 0'1 volúmenes por volumen de gas.

20

25

30

Cuando la temperatura del lecho es de 400 °C., la mínima proporción de vapor de agua para un gas que conten



ga 6 por ciento de etano sera de 0'075 volúmenes por volumen de gas natural, y preferiblemente se usa un mínimo de 0'1 volúmenes por volumen de gas. Cuando el contenido de etano es del 3 por ciento la mínima proporción de vapor de agua es de 0'05 volúmenes por volumen de gas.

Análogas consideraciones se aplican a las necesidades de hidrógeno, cuando éste se utiliza para evitar las reacciones indeseables descritas anteriormente.

Las condiciones anteriores de reacción se aplican particularmente cuando la operación se realiza a una presión de 20 atmósferas, pero la variación con la presión no es grande.

Se comprende que es posible operar con cualquier proporción de vapor de agua inferior a 0'3, y preferiblemente inferior a 0'2, volúmenes por volumen de gas natural o gas análogo, supuesto que se utiliza la cantidad suficiente de vapor de agua para evitar las reacciones indeseables. Cuando se desea reformar con vapor de agua el gas purificado puede no haber ventaja en trabajar muy cerca del valor mínimo, pues el exceso de vapor de agua tomará parte en el proceso de reformado. Por otro lado, cuando se desea obtener una corriente de gas natural purificado será preferible trabajar lo más próximo posible a las mínimas concentraciones de vapor de agua.

En la memoria descriptiva de la patente británica N<sup>o</sup> 1.029.711 se describe y reivindica un proceso en el que los gases que contienen metano se obtienen a partir de hidrocarburos fundamentalmente parafinicos, o de mezclas de éstos, que contienen un promedio de 2 a 5 átomos de carbono por molécula, proceso que implica el paso de



una mezcla de hidrocarburos y vapor de agua a través de un lecho de catalizador bajo presión atmosférica o superior, siendo la temperatura del lecho de catalizador inferior a 400°C o preferiblemente inferior a 390°C, con lo que tiene lugar la reacción entre los hidrocarburos y el vapor de agua para producir un gas que contiene metano. En dicha memoria descriptiva se presentan ejemplos en los que a partir de pentano y butano comerciales se obtienen por reacción con vapor de agua productos constituidos por mezclas de metano con óxidos de carbono, hidrógeno y vapor de agua sin descomponer, con tal composición que la separación del vapor de agua y de la mayor parte del dióxido de carbono proporciona un gas que contiene más de un 92 por ciento de metano y no contiene hidrocarburos superiores. Cuando se utiliza vapor de agua en el proceso de la presente invención, tiene lugar la total gasificación de los hidrocarburos distintos al metano, de igual manera que en la N.º 1.029.711, no obstante la presencia de una concentración predominante de metano.

Se comprenderá que si se evita la deposición de carbono mediante la adición de hidrógeno al gas natural, puesto que los hidrocarburos superiores experimentan una hidrogenación a metano, debe haber presente una cantidad suficiente de hidrógeno para controlar la deposición de carbón, superior a la absorbida en las reacciones de hidrogenación.

Las limitaciones mencionadas anteriormente nacen del hecho de que la hidrogenación de los hidrocarburos gaseosos superiores es exotérmica, y así, aunque en menor extensión, la reacción de estas sustancias con vapor de



12

5 agua produce predominantemente metano. En consecuencia,  
 es necesario asegurar que el aumento de temperatura que  
 producen éstas reacciones exotérmicas, cuando se está tra-  
 tando gas natural que contiene hidrocarburos gaseosos su-  
 periores, no perjudique la capacidad de absorción del ca-  
 talizador para el azufre; en la práctica, normalmente no  
 se permitirá que la temperatura exceda de 400°C.

10 Cuando, como es normal, los hidrocarburos del gas  
 natural contienen una elevada concentración de metano,  
 digamos, más del 90%, la capacidad calorífica del metano,  
 y de cualquier otro gas inerte tal como el nitrógeno, que  
 pueda estar presente, tendrá un marcado efecto para limi-  
 tar el aumento de temperatura que puede tener lugar. Los  
 métodos conocidos para controlar la temperatura, tal co-  
 mo la recirculación de los productos, se pueden utilizar  
 si fuera necesario, pero en general el procedimiento más  
 15 satisfactorio es asegurar que el aumento de temperatura  
 que es teóricamente posible no permita que la temperatu-  
 ra del absorbente se eleve por encima de 400°C.

20 Es evidente que debido a la exotermicidad de las  
 reacciones de hidrogenación, mayor que la de las reaccio-  
 nes con vapor de agua, si se utiliza hidrógeno para evi-  
 tar la deposición de carbón, la concentración de hidro-  
 carburos gaseosos superiores que se pueda admitir en el  
 gas natural si se adopta este procedimiento es menor que  
 25 si dicha deposición se evita mediante la adición de vapor  
 de agua. Por tanto es preferible utilizar vapor de agua  
 con éste objeto, y aún hay la ulterior ventaja de que el  
 vapor de agua sin descomponer puede tomar parte en cual-  
 30 quier reacción de reformado que pueda seguir a la etapa

12



de purificación; desde luego, pueda ser necesaria la adición de mas vapor de agua después de la purificación.

5 Si se desea, y si la naturaleza y concentraciones de los compuestos de azufre en el gas que ha de purificarse lo permiten, el gas pueda sufrir un primer tratamiento de purificación mediante el paso a través de medios convencionales de purificación, por ejemplo, óxido de cinc, para absorber una cantidad considerable del azufre y conservar así la capacidad de absorción de azufre en el catalizador metálico activo que se utiliza como absorbente.

10 Se describe a continuación a título de ejemplo un método de acuerdo con esta invención.

EJEMPLO I

15 Gas natural, compuesto por 97 por ciento de metano en volumen y 3 por ciento de etano, al que se añadió antes de su envío a la línea de distribución, suficiente cantidad de tetrahidrotiofeno para tener una concentración de 0'0068 gramos de azufre por m<sup>3</sup> (c.n.) de gas, se mezcló con 1'75 volúmenes de vapor por 100 volúmenes de gas.

20 El gas fué previamente calentado a 300 °C y se pasó a 25 atm. de presión sobre un lecho térmicamente aislado y compuesto por un absorbente recientemente reducido formado por alúmina y níquel co-precipitados que contenía

25 75 por ciento de níquel en peso; la velocidad espacial o volumétrica era de 2.000 litros (c.n.) de gas por dm<sup>3</sup> de volumen de absorbente y hora. La carga de absorbente eliminaba totalmente el azufre del gas durante 7.000 horas antes de que fuera necesario cambiarle por aproximarse a

30 la saturación de la capacidad de absorción del material.



12

EJEMPLO II

Gas natural, cuya composición típica era de

$C_1H_4$	$C_2H_6$	$C_3H_8$	$C_4H_{10}$	$C_5H_{12}$	
86'2	10'2	2'6	0'9	0'1	por

5 ciento en volumen, al que se añadió entre  $32 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$  y  $48 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$  de tetrahidrotiofeno, equivalente a  $1'16 \times 10^{-2} \text{ gr/m}^3$  y  $1'74 \times 10^{-2} \text{ gr/m}^3$  de azufre, se mezcló con 0'2 volúmenes de vapor de agua por volumen de gas. La mezcla previamente calentada se pasó con una presión de 21  $\text{kg/cm}^2$  man. a una velocidad espacial de 6500 volúmenes

10 c.n. por volumen de x espacio de absorbente y por hora sobre un lecho térmicamente aislado constituido por un catalizador de níquel y alúmina coprecipitados, recientemente reducido y que se utiliza como absorbente. El catalizador fue preparado según el método descrito en la

15 patente británica B.P. Nº 969.637 y, en el estado reducido contenía aproximadamente 75 por ciento de níquel y 0'8 por ciento de potasio. El lecho se mantuvo a 350 °C. La carga de absorbente puesta en el lecho eliminó totalmente el azufre del gas durante 600 horas.

EJEMPLO III

20 Gas natural de composición análoga, con la misma proporción añadida de tetrahidrotiofeno, se mezcló con 0'3 volúmenes de vapor de agua por volumen de gas. La mezcla previamente calentada se pasó a una presión de

25 21  $\text{kg/cm}^2$  man. y una velocidad espacial de 5.500 volúmenes c.n. por volumen de espacio de absorbente y por hora sobre un lecho térmicamente aislado de otra porción del mismo catalizador que el usado en el ejemplo II. El lecho se mantuvo a 350°C. La carga de absorbente eliminó

30 totalmente el azufre del gas durante 1080 horas.



Después de 816 horas de funcionamiento, se analizó una muestra del gas que salía del lecho; su composición resultó ser:

	$H_2$	$CO$	$CO_2$	$CH_4$
5	4'1	0'1	4'7	91'1

porcentaje en volumen. No se pudo detectar ningún hidrocarburo superior al metano.

Una ventaja de este proceso cuando se aplica a gases naturales de diferentes composiciones es que a partir de éstos produce una corriente de gas rigurosamente puro consistente o en metano y hidrógeno, o en metano, vapor de agua y pequeñas concentraciones de óxidos de carbono e hidrógeno, la cual cuando se utiliza para reformado, no dá lugar a ninguna de las dificultades que puede provocar la presencia de hidrocarburos superiores. Se comprende que cualquier gas inerte, que pueda encontrarse en el gas natural, por ejemplo nitrógeno, estará presente en la corriente tratada. El proceso se puede utilizar también, si se desea, para la producción de un gas purificado que no contiene hidrocarburos excepto el metano y, en particular, para la producción de un gas con una alta concentración de metano después de la eliminación del agua y del dióxido de carbono.

La presente solicitud que corresponda a la presentada en Gran Bretaña, con fecha 10 de Noviembre de 1966, bajo el Número 50514/66, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



02 E

N O T A

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

5

1.- Un procedimiento para la eliminación del azufre  
del gas natural y de gases análogos consistentes princi-  
palmente en metano, que contienen compuestos de azufre  
como impurezas, proceso que consiste en poner el gas en  
contacto con un absorbente metálico activo en condiciones  
tales que el azufre es separado de los gases por absor-  
ción mientras que el metano no experimenta ningún cambio  
fundamental.

10

2.- Un procedimiento como se reivindica en la rei-  
vindicación 1 en el que el gas se mezcla con hidrogeno  
y/o vapor de agua antes de que dicho gas se ponga en con-  
tacto con el absorbente metálico activo.

15

3.- Un procedimiento como se reivindica en las rei-  
vindicaciones 1 y 2, en el que el absorbente metálico ac-  
tivo es níquel activo.

20

4.- Un procedimiento como se reivindica en las rei-  
vindicaciones 1 y 2, en el que el absorbente metálico ac-  
tivo es cobalto activo.

5.- Un procedimiento como se reivindica en las rei-  
vindicaciones 1 y 2, en el que el absorbente metálico ac-  
tivo es hierro activo.

25



6.- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el lecho absorbente de metal activo se mantiene a una temperatura inferior a 400°C.

5 7.- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6 en el que la cantidad de vapor de agua mezclada con el gas antes de que dicho gas se ponga en contacto con el absorbente metálico activo no es mayor de 0'3 volúmenes de vapor de agua por volumen de gas.

10 8.- Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 7, en el que la cantidad de vapor de agua mezclado con el gas no es mayor de 0'2 volúmenes de vapor de agua por volumen de gas.

15 9.- Un procedimiento como se reivindica en las reivindicaciones 2 a 6, en el que el gas contiene no más del 6 por ciento en volumen de etano o de una cantidad equivalente de hidrocarburos superiores al metano, y la cantidad de vapor de agua mezclado con el gas antes de que éste se ponga en contacto con un absorbente metálico activo mantenido a una temperatura inferior a 350 °C. es de 0'05 a 0'10 volúmenes de vapor de agua por volumen de gas.

20 10.- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6 en el que el gas contiene no más del 3 por ciento en volumen de etano o de una cantidad equivalente de hidrocarburos superiores al metano y la cantidad de vapor de agua mezclado con el gas antes de que este se ponga en contacto con un absorbente metálico activo mantenido a una temperatura no mayor de

30



350 °C es de 0'025 a 0'10 volúmenes de vapor de agua por volumen de gas.

5

11.- Un procedimiento como se reivindica en las reivindicaciones 9 ó 10 en el que el absorbente metálico activo se mantiene a una temperatura de 300° C.

12.- Un procedimiento para la eliminación del azufre del gas natural y de gases análogos.

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

La presente Memoria consta de diecisiete hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 12 ENE. 1968

P. A.

Alborn de Elizaga  
Per F. A.