



-5

3541

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, DES CARBURANTS
ET LUBRIFIANTS

Residencia : 1 & 4 Avenue de Bois-Préau, 92-RUEIL-MALMAISON
(Hauts de Seine) FRANCIA

Enunciado : "PROCEDIMIENTO DE DEPURACION DE UN GAS QUE
CONTIENE SULFURO DE HIDROGENO"

Prioridad : de la solicitud de patente Francesa No. P.V.
109.360 del 6 de Junio de 1.967.



La solicitante ha descrito, en la patente francesa nº 1.492.797, depositada el 18 de septiembre de 1965, un procedimiento de conversión de SH_2 en azufre por oxidación por aire u oxígeno, utilizando disolventes de SH_2 solubles en el agua (por ejemplo éteres glicólicos) contentivos de pequeñas cantidades de una base orgánica que actúa como catalizador. La conversión de SH_2 en S por el aire va acompañada de una producción de agua. Una parte del agua es arrastrada por el aire que sirve para la oxidación. La otra se acumula en el disolvente diluyéndolo. La presencia de cantidades notables de agua en el disolvente favorece la formación de subproductos, generalmente de los compuestos oxigenados del azufre, por ejemplo sulfatos, tiosulfatos, en detrimento de la del azufre elemental que se pretende. Es, pues, necesario eliminar el agua de formación para permitir la conversión con el mejor rendimiento.

Se ha descubierto que otros disolventes distintos de los citados permitían realizar la conversión de SH_2 en S por medio de un gas contentivo de oxígeno molecular, por ejemplo por aire en presencia de alacanolaminas, presentando estos disolventes en particular la ventaja de ser insolubles en el agua.

Como disolventes utilizables según el invento, se emplearán los ésteres fosfóricos que responden a la fórmula general $\text{PO}(\text{OR})_3$ en la cual los restos R, idénticos o diferentes, se toman entre los radicales monovalentes de hidrocarburos contentivos cada uno de por lo menos 3 átomos de carbono (por ejemplo 3 a 20), en particular los radicales alquilos, cicloalquilos y arilos, y los radicales que responden a la fórmula $-(\text{R}_1-\text{O})_n-\text{R}_2$ donde R_1 es un resto hidrocarburado que posee 2 ó 3 átomos de carbono, R_2 un átomo de hidrógeno o un resto hidrocarburado que posee de preferencia de 1 a 5 átomos de carbono, y n un número entero igual a 1, 2 ó 3.

A título de ejemplos no limitativos, citaremos el éster



tributílico del ácido orto-fosfórico, el éster triisobutílico del ácido orto-fosfórico, los triésteres cresílicos del ácido ortofosfórico, el triéster ciclohexílico del ácido ortofosfórico, el ortofosfato de monociclohexilo-di-n-propilo y el triéster orto-fosfórico del éster monobutílico del etileno-glicol o tri(butoxi-2-etil)fosfato.

Las alcanolaminas que sirvan comocatalizador serán las propuestas en la patente citada en la referencia y, más en general, las de fórmula



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, estando escogidos los otros restos dentro del grupo formado por el átomo de hidrógeno, el grupo alquilo de 1 a 18 átomos de carbono y el radical $-C_r H_{2r} - OH$, donde r es un número entero de 2 a 6. Los grupos $C_p H_{2p}$ y $C_r H_{2r}$ pueden contener un enlace interno $-O-$ entre dos átomos de carbono. Se preferirán, sin embargo, alcanolaminas fuertemente solubles en los ésteres fosfóricos, por ejemplo la N-metil dietanolamina. Otros compuestos utilizables son la dietanolamina, la diisopropanolamina, la monoetanolamina, la di-n-propanolamina, la trietanolamina, la N-butil-dietanolamina, la N-metil-diisopropanolamina y el aminoetoxietanol. La concentración en alcanolamina dependerá de la cantidad de hidrógeno sulfurado que haya que convertir y de las condiciones operatorias. Variará, por ejemplo, de 0,1 a 50 % en peso y será, lo más frecuentemente del orden del 10 % en peso de la mezcla éster fosfórico + alcanolamina.

La mezcla podrá, además, contener pequeñas cantidades de agua siempre inferiores al 10 % en peso y función de los constituyentes de la mezcla, traduciéndose un exceso de agua en la formación de una segunda fase líquida fácil de separar por decantación. Puede también



contener la mezcla una débil proporción de base mineral. Finalmente, unos diluyentes de tipo conocido, de preferencia insolubles en el agua, pueden utilizarse a título adicional.

5

La realización de tal técnica puede resumirse como sigue, con ayuda del esquema adjunto a esta solicitud de patente:

10

En una primera columna 1, el hidrógeno sulfurado contenido en el gas que se haya de tratar y que es introducido por el conducto 2 es absorbido por la mezcla éster fosfórico-amina introducido por el conducto 3. El éster es, en sí mismo, un buen disolvente del hidrógeno sulfurado pero se mejora la absorción operando bajo presión. La amina presente permite realizar una mejor depuración del gas, en particular cuando la presión parcial del hidrógeno sulfurado se hace o es débil. La temperatura será lo más baja posible, por ejemplo del orden de 20 a 50°C, yendo acompañada la absorción de un desprendimiento de calor, aunque se puede operar más allá de estos límites, por ejemplo entre 0 y 100°C. La presión estará generalmente comprendida entre 1 y 100 atmósferas.

15

20

El gas sensiblemente exento de H_2S abandona la columna por el conducto 4, mientras que la solución, que sale de la base de 1 por el conducto 5, entra generalmente en descompresión en 6 y es introducida después en otra columna 7 donde se realiza la oxidación del hidrógeno sulfurado en azufre por borboteo con oxígeno o aire inyectado por el conducto 8, lo que constituye la etapa de regeneración de la mezcla éster-amina.

25

30

La cantidad de aire inyectado será generalmente en exceso, por ejemplo de 2 a 10 veces y de preferencia de 3 a 5 veces la correspondiente a la estequiometría de la conversión del hidrógeno sulfurado en azufre. El aire en exceso es evacuado por el conducto 9. La columna de regeneración se mantiene a una tempera-



5

tura comprendida generalmente comprendida entre 0 y 100°C, particularmente entre 20 y 100°C, de preferencia entre 50 y 60°C. Las presiones pueden escogerse dentro del mismo campo que para la primera etapa del procedimiento. El azufre cristalizado que se forma se acumula por gravedad en el fondo de esta columna, así como el agua formada por la reacción. Se evacúa el azufre por el conducto 10. A continuación, puede lavarse y/o fundirse el azufre, ventajosamente.

10

La solución éster-fosfórico-amina así regenerada por oxidación al aire se reintroduce a continuación en la columna 1 por el conducto 3.

15

En general, se forman 2 fases en la base de la columna de regeneración 7. En la parte inferior, una fase acuosa que arrastra al azufre, y en la parte superior, una fase orgánica formada por la mezcla éster-amina, mezcla que se reenvía, como hemos visto, a la columna de absorción por el conducto 3.

20

Este dispositivo se realiza cuando la columna de regeneración 7 funciona por chorreo de la mezcla éster fosfórico-amina introducida en cabeza de esta columna por el conducto 5.

Se podría muy bien invertir los puntos de unión de los conductos 5 y 3 en el caso, por ejemplo, en que la columna de regeneración se llenara de líquido.

25

La mezcla que haya absorbido H_2S se introduciría entonces en la parte inferior de la columna, en tanto que la misma mezcla regenerada se recuperaría en cabeza de esta columna para ser reenviada a la etapa de absorción.

30

Si el gas que se trata de depurar contiene hidrocarburos, éstos pueden recuperarse bajo forma gaseosa en el conducto 11 como consecuencia de la descompresión en el aparato 6.

Se puede igualmente realizar la absorción y la oxidación



en una columna única, tal como 1, cuando la dilución del gas desulfurado por el gas oxidante no consumido, a la salida del aparato (condueto 4) no sea perturbadora.

5 El presente procedimiento es aplicable en particular a gases que contengan de 0,5 a 100 % en volumen de compuestos sulfurados, expresado en H_2S .

Los ejemplos siguientes, no limitativos, ilustran el invento:

EJEMPLO 1

10 El gas que va a tratarse, contentivo de un 2 % en volumen de SH_2 (estando el resto constituido por metano 92 % y dióxido de carbono 6 %) es enviado bajo una presión de 40 kg/cm^2 y con un caudal de 1000 l/h a la base de una columna de guarnición, en cuya parte superior se inyecta con un caudal de 2 l/h una solución contentiva de aproximadamente un 10 % en peso de metildietanolamina y un 90 % de triisobutilfosfato. A la salida del absorbedor, el gas no contiene ya más que 500 partes por millón de SH_2 .
15 La solución cargada en SH_2 es enviada a razón de un caudal de 2 l/h a la columna de regeneración que funciona a proximidad de la presión atmosférica y a 35°C, en la base de la cual se inyecta aire con un caudal de 200 l/h. El rendimiento en azufre con respecto al hidrógeno sulfurado sometido a la oxidación es del 97 % y no experimenta descenso, incluso después de 20 horas de funcionamiento.
20

25 Al cabo de 8 horas de funcionamiento, se comprueba la aparición de una fase acuosa que se elimina por decantación sin que la marcha de la unidad se perturbe por ello.

EJEMPLO 2

30 Este ejemplo se da a título de comparación, pero no entra en el marco de la invención.



5 Se repite la prueba del ejemplo 1, reemplazando el triisobutilfosfato por la misma cantidad de éter monoetilico del trietileno-glicol. Todas las demás condiciones permanecen siendo las mismas. Se obtiene así sensiblemente el mismo grado de depuración del gas que en el ejemplo 1.

10 La proporción en agua del disolvente, inicialmente de 0,5 % en peso, es del 15 % al cabo de 20 horas de funcionamiento. Paralelamente, el rendimiento en azufre con respecto al hidrógeno sulfurado sometido a la oxidación pasa del 97 % inicialmente al 88 % al cabo de 20 horas.

15 Se comprueba, pues, que la acumulación de agua en el disolvente provoca un aumento de las reacciones secundarias. Se revela como necesario el prever una etapa suplementaria de regeneración del disolvente consistente por ejemplo en eliminar el agua por destilación, lo que aumenta el costo global del procedimiento.

EJEMPLO 3

Este ejemplo ilustra la realización del procedimiento en una columna única.

20 Se trata un gas (esencialmente aire) contentivo de 2,5 % en volumen de SH_2 , 4 % de CO_2 , 19 % de O_2 y 74,5 % de N_2 haciéndolo borbotar con un caudal de 500 l/h en 500 cm^3 de una solución de 1 % en peso de N-metildietanolamina en el tributilfosfato.

25 La oxidación de SH_2 es total, es decir, que el efluente de la columna no contiene sensiblemente H_2S y el rendimiento en azufre es del 97 % con respecto al SH_2 introducido en el aparato.

EJEMPLO 4

30 Se repite la prueba del ejemplo 3, reemplazando la



metildietanolamina por la misma cantidad de dietanolamina.

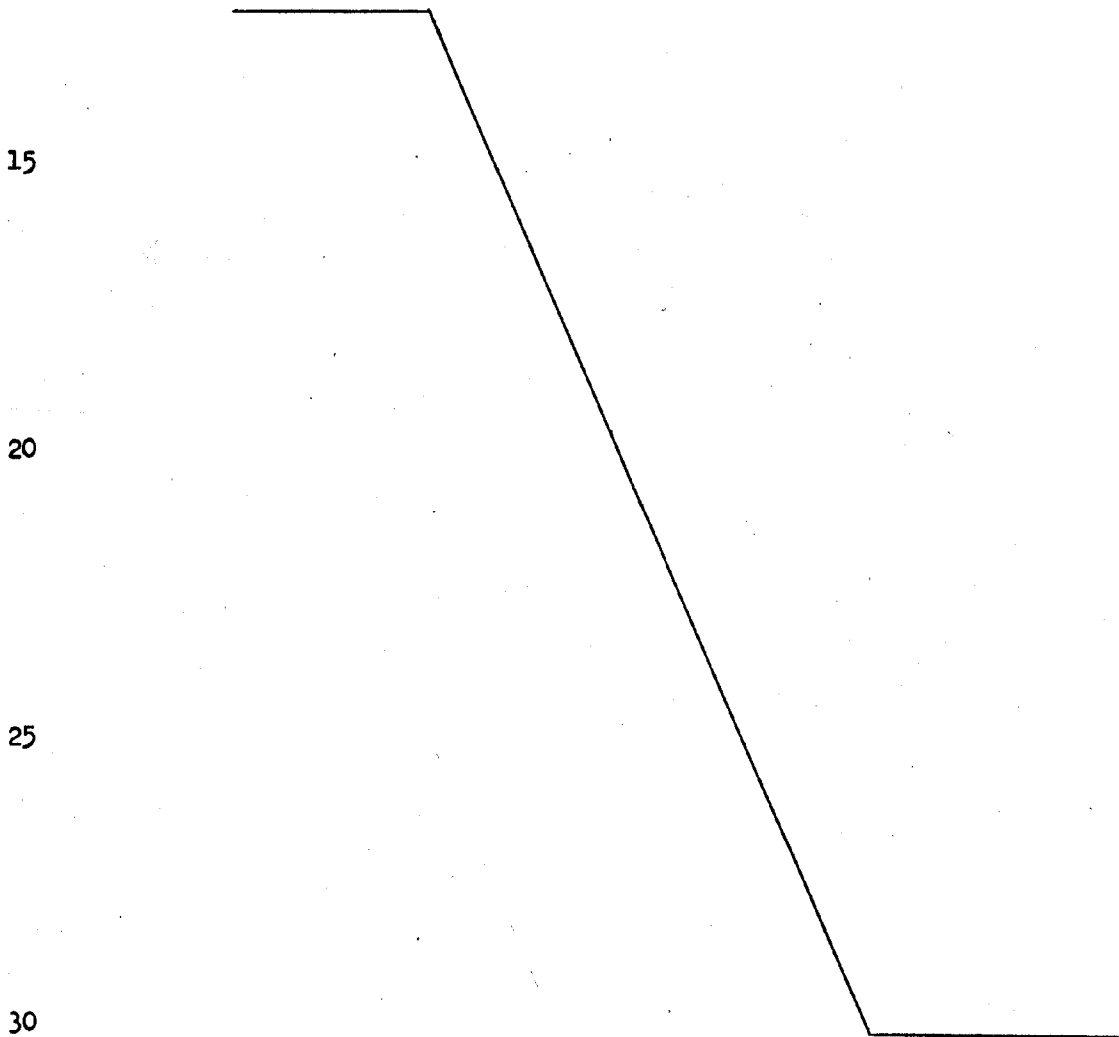
Se obtienen sensiblemente los mismos resultados.

EJEMPLO 5

5 Se repite la prueba del ejemplo 3 con una solución al 1 % en peso de dietanolamina en el tri(butoxi-2 etil) fosfato (o triésterfosfórico del éter monobutilico del etileno-glicol).

A la salida del aparato, el aire contiene 50 ppm de SH₂ y el rendimiento en azufre es del 95 % con respecto al SH₂ oxidado.

10 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes





REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento de depuración de un gas que contiene sulfuro de hidrógeno, con producción de azufre, por oxidación del sulfuro de hidrógeno contenido en este gas, que comprende la puesta en contacto del gas con una fase líquida que contiene por lo menos un éster fosfórico y por lo menos una alcanolamina, el tratamiento de la solución resultante por un gas contentivo de oxígeno molecular y la separación del azufre resultante.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual se opera en dos etapas distintas, consistiendo la primera en poner el gas que ha de depurarse en contacto con el éster fosfórico contentivo de una alcanolamina y consistiendo la segunda en tratar la solución resultante, separada del gas depurado, por el gas contentivo de oxígeno molecular.

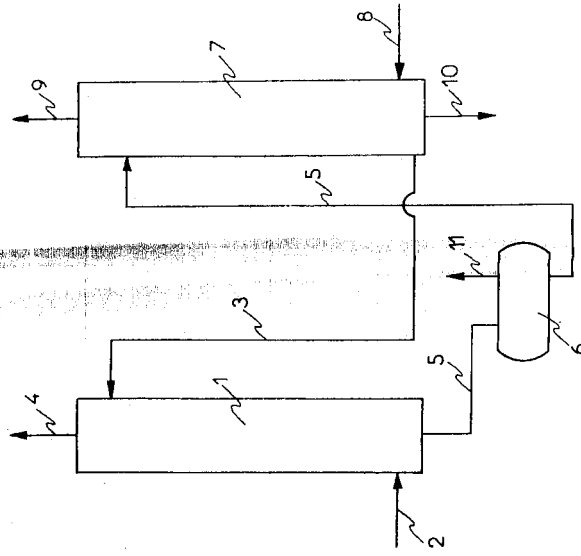
15 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la alcanolamina representa de 0,1 a 50 % en peso de la mezcla del éster fosfórico con la alcanolamina.

20 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual se realiza simultáneamente la puesta en contacto del gas con el éster fosfórico y la oxidación de la solución obtenida.

5. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO DE DEPURACION DE UN GAS QUE CONTIENE SULFURO DE HIDROGENO".

25 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria que consta de nueve paginas y dibujos adjuntos.

Madrid, 5 de Junio 1.968
BERNARDO UNGRIA
P.P.



ESCALA VARIABLE
MADRID, 5 DE JUNIO DE 1968
BERNARDO UNGERÍA
P. P.