

U.S. Serial No. 832.368
P.D. File 5100-704 SP
EX-USA



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>B.01</u>
SUBCLASE <u>D</u>

581046

381046

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

ALLIED CHEMICAL CORPORATION

entidad norteamericana, domiciliada en 40
Rector Street, New York, N.Y. 10006, U.S.A.

relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR GASES ACIDOS
DE UNA MEZCLA GASEOSA QUE LOS CONTIENE"

=====

Inventores: Jameil Ameen y Seymour Ames Furbush

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A.,
nº 832.368, de fecha 11 junio 1969.



381046

MEMORIA DESCRIPTIVA

Antecedentes de la invención

5. Esta invención se refiere a un procedimiento para eliminar gases ácidos de una mezcla que los contiene, particularmente utilizando éteres dimetílicos de polietilen glicoles con un peso molecular promedio entre 220 y 305. -

10. Las mezclas de sulfuro de hidrógeno con otros gases tales como el dióxido de carbono y metano, se encuentran en muchas industrias. Por ejemplo, mezclas de sulfuro de hidrógeno, dióxido de carbono, agua y metano se presentan como gases naturales. Frecuentemente es necesario eliminar H_2S de las mezclas gaseosas con el fin de purificar la mezcla gaseosa o de recuperar el H_2S o ambos. Por ejemplo, a menudo es necesario purificar una corriente de hidrocarburos gaseosos para obtener un gas seco desulfurado que no envenene ciertos catalizadores y que cumpla las normas usuales para las conducciones y a veces es ventajoso recuperar el H_2S como una fuente de azufre elemental. En particular, puede lograrse una economía, en la separación de H_2S del gas natural ácido o sulfuroso, eliminando selectivamente el H_2S sin eliminar todo el dióxido de carbono.-

Los éteres dialquílicos de polialquilenglicoles

381046



son excelentes disolventes para la eliminación de gases ácidos tales como dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, dióxido de azufre, etc. de mezclas gaseosas. Por ejemplo, el éter dimetílico del polietilenglicol es particularmente ventajoso en la eliminación de sulfuro de hidrógeno de gas natural sulfuroso de la manera descrita por Kutsher y Smith en la patente norteamericana 3.362.133. - - - - -

5. La absorción de sulfuro de hidrógeno en éteres dialquílicos de un polialquíleneglicol se describe también en la patente canadiense 681.438 de Worley, y en las patentes norteamericanas 2.781.863 y 2.946.652 de Bloch. Worley y Bloch indican el calentamiento y la disminución de presión como método de desabsorción (o desorción) del gas y Bloch indica también la regeneración del absorbente consumido por evaporación por arrastre con un gas inerte, incluyendo el aire. - - - - -

10. Aunque se han sugerido los dimetiléteres de polietilenglicol para la eliminación de sulfuro de hidrógeno de mezclas gaseosas, su uso ha sido inhibido por ciertas desventajas. Los homólogos de peso molecular más bajo son relativamente volátiles, de manera que pueden producirse pérdidas excesivas de disolvente durante el procesado del gas. Los homólogos de peso molecular más elevado no son excesivamente volátiles; sin embargo, desgraciadamente, son bastante viscosos. La alta viscosidad tiende a reducir la velocidad de flujo del disolvente a través del absorbedor de

15.

20.

25.

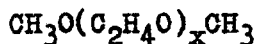
381046



gas de modo que puede tratarse menos gas. Sería deseable y ventajoso encontrar un medio para disminuir la viscosidad de los homólogos de peso molecular más elevado. Sería deseable que el disolvente tuviera una presión de vapor inferior a 0,01 mm Hg bajo las condiciones del procesado y una viscosidad que se aproximada a la viscosidad del agua.-

Resumen de la invención

La composición disolvente mejorada obtenida según la presente invención es una mezcla de éteres dimetílicos de polietilenglicoles de fórmula



donde x es de entre 3 y 9, y el peso molecular promedio es de entre 220 y 305. La distribución de homólogos es aproximadamente como sigue:

15. Distribución de homólogos, $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x\text{CH}_3$

<u>x</u>	<u>Homólogo molecular, % en peso</u>
3	4 - 9
4	22 - 24
5	24 - 28
20. 6	20 - 22
7	13 - 15
8	6 - 8
9	2 - 4

381046



Puedentolerarse pequeñas cantidades de homólogos más bajos y más altos, específicamente, el % de homólogo cuando x es menor que 3 no será superior al 1%, preferentemente menos del 0,5%, y cuando x es mayor que 9 no será superior al 3%, preferentemente menor del 1%. - - - - -

5.

La composición disolvente obtenida según la invención tiene una presión de vapor menor que 0,01 mm Hg a temperaturas de hasta 110°F (aprox., 43°C), y una viscosidad entre 5 y 10 centipoises, preferentemente entre 7,5 y 8,5 centipoises a 60°F (aprox., 16°C). - - - - -

10.

Se ha descubierto que el dióxido de carbono puede disolverse en la composición disolvente bajo una presión superatmosférica para disminuir la viscosidad a unos 1-5 centipoises a temperatura ambiente. - - - - -

15. Las composiciones disolventes presentes pueden usarse en procedimientos conocidos para la separación de sulfuro de hidrógeno de gases. Sin embargo, a causa de su viscosidad relativamente elevada, el disolvente se usa con preferencia en un procedimiento nuevo proyectado para mantener suficiente dióxido de carbono disuelto en el disolvente para disminuir su viscosidad. Dicho procedimiento constituye objeto de la presente invención. - - - - -

20.

De acuerdo con esta invención, un procedimiento para eliminar gases ácidos de una mezcla gaseosa que los contiene consta de las etapas siguientes: - - - - -

25.

381046



(a) poner en contacto la mencionada mezcla gaseosa en una primera zona de absorción bajo presión superatmosférica con un disolvente que consta de una mezcla de éteres dimetílicos de polietilenglicoles que tiene disuelto en ella por lo menos un 1% en peso de gas ácido para efectuar la absorción de la mayor parte del gas ácido de modo que se purifique parcialmente el gas; - - - - -

5.

(b) poner en contacto el gas mencionado parcialmente purificado procedente de la primera zona de absorción en una segunda zona de absorción bajo presión superatmosférica con un disolvente que consta de una mezcla de éteres dimetílicos de polietilenglicoles que contiene menos de un 1% en peso de gas ácido para producir un gas purificado; - - - -

10.

(c) hacer pasar el disolvente que contiene los gases disueltos desde la segunda zona de absorción a la primera zona de absorción; - - - - -

15.

(d) hacer pasar el disolvente que contiene el gas ácido disuelto desde la primera zona de absorción a una zona de evaporación rápida mantenida a una presión substancialmente inferior a la de la primera zona de absorción para efectuar la liberación de la mayor parte del gas ácido del mismo; - - - - -

20.

(e) extraer de la mencionada zona de evaporación rápida los gases liberados en ella; - - - - -

(f) hacer pasar una parte principal del disolvente

25.

381040



que contiene por lo menos un 1% en peso de gas ácido desde la mencionada zona de evaporación rápida a la mencionada primera zona de absorción; - - - - -

5. (g) hacer pasar una parte pequeña de disolvente que contiene por lo menos un 1% en peso de gas ácido desde la mencionada zona de evaporación rápida a una zona de evaporación por arrastre; - - - - -

(h) evaporar por arrastre substancialmente todo el gas ácido de la mencionada parte pequeña de disolvente;y

10. (i) devolver el disolvente desabsorbido a la segunda zona de absorción para un contacto adicional con la mezcla gaseosa. - - - - -

Breve descripción de los planos

15. Los planos adjuntos son un diagrama que ilustra un método de practicar la presente invención. - - - - -

Descripción de la realización preferida

20. La mezcla de éteres dimetílicos de polietilenglicoles empleada según la presente invención se prepara a partir de los correspondientes éteres monometílicos de los polietilenglicoles haciendo reaccionar el éter monometílico con sodio para formar el alcoholato sódico del mismo, haciendo reaccionar el alcoholato sódico con cloruro de metilo, para formar los éteres dimetílicos y cloruro sódico,

381040



y separando el cloruro sódico de los éteres dimetílicos. Preferentemente, se añade a los éteres monometílicos alrededor de 0,1 - 0,6% en peso de agua, y la temperatura de reacción se mantiene a unos 100 - 120°C. - - - - -

- 5. La mezcla de éteres monometílicos de polietilenglicoles a partir de la que se originan los diéteres puede prepararse a partir de óxido de etileno y metanol. Se hacen reaccionar unos 4,5 moles de óxido de etileno con un mol de metanol a unos 110 - 140°C usando hidróxido sódico como catalizador. El producto resultante se destila a unos 10 mm Hg de presión para eliminar todos los compuestos de bajo punto de ebullición, junto con la mayor parte del éter monometílico de trietilenglicol. Como se describió anteriormente el residuo es apropiado para la preparación de los éteres dimetílicos de la presente invención. - - - - -
- 10.
- 15.

Un ejemplo de las importantes propiedades físicas de la composición de disolvente se resume a continuación:

	Presión de vapor, a 77°F (aprox., 25°C), en mm Hg	Inferior a 0,01
20.	Viscosidad, a 59°F (aprox., 15°C), Cp	8,3
	Viscosidad, a 90°F (aprox., 32°C), Cp	4,7
	Calor específico, a 41°F (aprox., 5°C)	0,49
25.	Punto de congelación, en °F	-8 a -20 (aprox. -22 y -29°C)
	Libras por galón, a 77°F, (aprox., 25°C)	8,6 (aprox., 1030 g/l)
	Punto de ignición, en °F, (COC)	304 (aprox., 150°C)

381040



Se encontró que el dióxido de carbono disuelto disminuye la viscosidad del presente disolvente a unos 1-5 centipoises dependiendo de la presión parcial del dióxido de carbono. Preferentemente, se disuelve en el disolvente por

5. lo menos un 1% en peso de dióxido de carbono, como se describe en el presente procedimiento para la purificación de gas que contenga sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono.-

La solubilidad del dióxido de carbono y del sulfuro de hidrógeno en la composición disolvente varía con la
10. temperatura y la presión parcial de los gases como se demuestra en la siguiente tabla: - - - - -

Solubilidad de equilibrio de CO₂ y H₂S en el disolvente a 81°, 100° y 120°F (aprox., respectivamente, 27°, 38° y 49°C)

<u>Mezcla gaseosa</u>		<u>Presión total</u>	<u>Temperatura</u>	<u>Gas disuelto en el líquido, % en peso</u>	
<u>% en moles</u>		<u>psia (kg/cm²)</u>	<u>°F</u>		
H ₂ S	80,2	96 (6,75)	81	H ₂ S	14,3
CO ₂	19,8			CO ₂	1,13
H ₂ S	9,4	212 (14,8)	81	H ₂ S	3,33
CO ₂	90,6			CO ₂	7,26
H ₂ S	40,4	57 (4,0)	100	H ₂ S	3,45
CO ₂	59,6			CO ₂	1,16
H ₂ S	32,5	323 (22,6)	120	H ₂ S	11,3
CO ₂	67,5			CO ₂	6,43

Como realización preferida, el presente procedimiento para eliminación de sulfuro de hidrógeno del gas na-

381046



tural puede llevarse a cabo eficazmente poniendo en contacto la mezcla gaseosa en una torre de absorción que contiene 20-40 platos con el disolvente a una presión de 500-1500 psia (aprox., 35,1-105,5 kg/cm²). El total de disolvente cargado a la torre de absorción es preferentemente 1,5-4,5 libras de disolvente por pie cúbico normal de gas ácido que se deba absorber (aprox., 24-72 g/l). Alrededor de 90-95% del disolvente que se recicla a la torre de absorción contiene por lo menos un 1% en peso de dióxido de carbono, y esta parte del disolvente se carga a una parte intermedia de la torre que está medio empobrecida con respecto al contenido de dióxido de carbono. El 5-10% restante del disolvente se carga a la parte superior de la torre de absorción después que ha sido esencialmente liberada de los gases ácidos, particularmente de sulfuro de hidrógeno. La temperatura en la zona de absorción se mantiene preferentemente a unos 35-120°F (aprox., 2-49°C). - - - - -

Después, el disolvente de la torre de absorción se somete a presión reducida en una o más zonas de evaporación rápida. La evaporación rápida produce inicialmente una mezcla de metano y dióxido de carbono que puede reciclarse a la torre de absorción. La evaporación rápida a presiones más bajas, de 15-30 psia (aprox., 1,05-2,10 kg/cm²), libera la mayor parte del dióxido de carbono. Preferentemente, después de la evaporación rápida el disolvente contiene alrededor de 1-3% en peso de dióxido de car

381046



bono, basado sobre el peso total de la mezcla. - - - - -

El disolvente residual que contiene sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono se hace pasar desde las zonas de evaporación rápida a una zona de evaporación por arrastre que se mantiene alrededor de la presión atmosférica o inferior, donde el disolvente se evapora por arrastre con aire preferentemente a una temperatura de unos 100-190°F (aprox., 38-88°C). - - - - -

5.

Para efectuar la eliminación del gas absorbido del disolvente se usan alrededor de 0,2-2 pies cúbicos normales de aire de arrastre por libra de disolvente (aprox., 0,124-1,24 l/g). Se prefiere generalmente una columna de evaporación por arrastre rellena de 15-25 pies (aprox., 4,7-6,1 m). El disolvente desabsorbido que contiene preferentemente 1-10 ppm de sulfuro de hidrógeno se devuelve a la parte superior de la torre de absorción para ulterior contacto con la mezcla gaseosa. Este procedimiento permite la producción de gas desulfurado que contiene alrededor de 2,5-5,0% de dióxido de carbono y 1-4 ppm de sulfuro de hidrógeno. La economía del proceso se mejora mediante el uso de dos cargas de disolvente en el absorbedor, una bien evaporada por arrastre y la otra sólo parcialmente evaporada por arrastre. - - - - -

10.

15.

20.

La siguiente descripción del procedimiento preferido se da con referencia a los planos que son un diagrama esquemático que ilustra un método de practicar la presente

25.

381046



invención. - - - - -

El gas natural que contiene dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno entra por la conducción 4 en la parte inferior de una columna de absorción 3 que contiene 20-40 platos. Se carga disolvente bien evaporado por arrastre que no contiene esencialmente sulfuro de hidrógeno a través de la conducción 1 a la parte superior de la columna de absorción 3 y se carga disolvente parcialmente evaporado por arrastre que contiene por lo menos aproximadamente un 1% en peso de dióxido de carbono a través de la conducción 2 a la parte media superior de la columna de absorción 3. El total de disolvente cargado a la columna de absorción es alrededor de 1,5-4,5 libras de disolvente por pie cúbico normal (aprox., 24-72 g/l) de dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno que se han de absorber. Alrededor del 90-95% del total de disolvente se carga a través de la conducción 2, siendo cargado el restante disolvente bien evaporado por arrastre a través de la conducción 1. Preferentemente, la parte superior de la columna de absorción es de diámetro reducido a causa del flujo de disolvente reducido en esta sección. La temperatura del disolvente entrante será de unos 45 a 70°F (aprox., 7-21°C). La temperatura del disolvente descargado será de unos 20°F (aprox., 11°C) superior a las temperaturas del disolvente de entrada. La columna se hace trabajar a una presión generalmente en el intervalo de 500-1500 psia (aprox., 35,1-105,5 kg/cm²). El disolvente que sale de la parte inferior del ab-



381046

5. sorbedor 3 a través de la conducción 6 es rico en dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno. El gas efluente que sale a través de la conducción 5 desde la parte superior del absorbedor contendrá alrededor de 2,5-5,0% en volumen de dióxido de carbono y estará substancialmente libre de azufre. - - - - -

10. El disolvente que sale del absorbedor a través de la conducción 6 se evapora rápidamente en el tanque 7 de evaporación rápida a alta presión, que trabaja a una presión de 25-600 psia (aprox., 1,75-42,2 kg/cm²). La temperatura del disolvente es aquí unos 52°F (aprox., 32°C) inferior a la temperatura de la parte inferior del absorbedor. Desde el tanque 7 de evaporación rápida, el gas que contiene metano y dióxido de carbono se bombea a través de la

15. conducción 8 hasta el absorbedor 3. Prácticamente todo el sulfuro de hidrógeno y la mayor parte del dióxido de carbono permanecen en el disolvente efluente que pasa desde el tanque 7 de evaporación rápida a presión alta a través de la conducción 9 al precalentador 10 donde se calienta

20. a unos 100°F (aprox., 38°C), después a través de la conducción 11 a un tanque 12 de evaporación rápida a baja presión que trabaja a presiones de 12-36 psia (aprox., 0,84-2,53 kg/cm²). La temperatura del disolvente es aquí unos 90°F (aprox., 32°C). El gas que pasa a través de la

25. conducción 13 desde el tanque de evaporación rápida de baja presión es principalmente dióxido de carbono. El disol-

381046



5. vente residual contiene alrededor de un 1% en peso de dióxido de carbono; la mayor parte del sulfuro de hidrógeno permanece en el disolvente. Alrededor de 90-95% en peso del disolvente se hace pasar entonces a través de la conducción 14 desde el tanque 12 de evaporación rápida a baja presión a través de refrigerador 15 donde se enfría a 45-70°F (aprox., 7-21°C) y después a través de la conducción 2 al absorbedor 3. - - - - -

10. Desde el tanque 12 de evaporación rápida a baja presión, el disolvente residual que representa un 5-10% del disolvente total, se hace pasar a través de la conducción 16 al precalentador 17 donde se calienta a 110°F (aprox., 43°C), después a través de la conducción 18 a la parte superior del evaporador por arrastre 19 que puede
15. hacerse trabajar a presión atmosférica o inferior. Las temperaturas del disolvente en el evaporador por arrastre son preferentemente de 100-190°F (aprox., 38-88°C). Se hace pasar a través de la conducción 20 un flujo de aire caliente que entra en el evaporador por arrastre para ayudar a la
20. desabsorción del sulfuro de hidrógeno. La evaporación por arrastre reduce la concentración de sulfuro de hidrógeno en el disolvente a unas pocas partes por millón. El gas efluyente y la mezcla de aire pasan a través de la conducción 21. El disolvente purificado se hace pasar desde la
25. parte inferior del evaporador por arrastre 19 a través de la conducción 22 al refrigerador 23 donde se enfría a 45-70°F (aprox., 7-21°C) y después a través de la conducción 1 al absorbedor 3. La evaporación por arrastre puede

381040



lograrse por otros medios apropiados tales como por ejemplo (a) evaporación por arrastre al vacío, (b) uso de un gas inerte tal como nitrógeno o metano, y (c) evaporación por arrastre por eliminación rápida múltiple para efectuar

5. la eliminación de gases indeseables. - - - - -

La invención se describirá adicionalmente con relación a los siguientes ejemplos que no deben interpretarse como limitativos. - - - - -

EJEMPLO I

10. PREPARACION DE UNA MEZCLA DE ESTERES
MONOMETILICOS DE POLIETILENGLICOLES

Un reactor de acero al carbono, equipado con medios para calentar y refrigerar, se cargó con 7 libras (aprox., 3,17 kg) de hidróxido sódico acuoso al 50% en peso y 865 libras (aprox., 329 kg) de metanol. La mezcla se calentó a 110°C, y se añadieron a la mezcla 5300 libras (aprox., 2400 kg) de óxido de etileno durante un período de varias horas. Enfriando, la temperatura de reacción se mantuvo a 110-140°C. La presión permaneció por debajo de 150 psia (aprox., 10,5 kg/cm²). La mezcla resultante se enfrió entonces a 60°C y se almacenó. Este producto crudo tenía un peso molecular promedio de 231 y contenía éteres monometílicos de mono- a nonaetilenglicoles. - - - - -

15.

20.

El producto crudo se destiló discontinuamente en una columna de 10 platos que trabajaba a una presión de

25.

381046

381046



10 mm Hg y una relación de reflujo de 1. Se eliminaron las fracciones ligeras hasta que la temperatura de la parte superior de la columna alcanzó unos 155°C. De la parte inferior de la columna se tomó un producto que tenía la siguiente composición:

5.	Eter monometílico del trietilenglicol,	% en peso	- 8
	" " " tetraetilenglicol,	"	- 23
	" " " pentaetilenglicol,	"	- 25
	" " " hexaetilenglicol,	"	- 21
10.	" " " heptaetilenglicol,	"	- 13
	" " " octaetilenglicol,	"	- 8
	" " " nonaetilenglicol,	"	- 2

El peso molecular promedio de esta mezcla de éteres monometílicos de polietilenglicoles era de unos 265. -

15.

EJEMPLO II

PREPARACION DE UNA MEZCLA DE ÉTERES

DIMETÍLICOS DE POLIETILENGLICOLES

Un reactor de acero inoxidable equipado con medios de agitación, calentamiento y refrigeración, se cargó con 1080 libras (aprox., 490 kg) de éteres monometílicos de polietilenglicoles preparados en el Ejemplo I y con un peso molecular promedio de unos 265. Se añadieron unas 4,6 libras (aprox., 2,08 kg) de agua y la mezcla se agitó y se calentó a 110°C. Se añadieron a la mezcla unas 95 libras (aprox., 43 kg) de sodio fundido a 135-140°C durante un pe

20.

25.

381046



ríodo de varias horas mientras la mezcla se mantenía a unos 120-130°C por refrigeración. El hidrógeno formado durante la reacción se evacuó. La reacción dió el alcoholato sódico de los éteres monometílicos del polietilenglicol. -

- 5. Después se añadieron a la mezcla de reacción 240 libras (aprox., 108 kg) de cloruro de metilo durante un período de varias horas mientras se mantuvo la mezcla de reacción a unos 115-125°C enfriando. La reacción resultante dió cloruro sódico y los éteres dimetílicos de polietilenglicoles.
- 10. El cloruro sódico se separó de la mezcla de reacción en una centrífuga y el producto líquido resultante se evaporó por arrastre con gas natural para eliminar todo el exceso de cloruro de metilo. El producto evaporado por arrastre se filtró, se dejó en reposo 24 horas y se filtró de nuevo para eliminar todo el cloruro sódico residual.
- 15. Este producto puede destilarse, si se desea, pero la destilación no es necesaria. El producto no destilado tenía la siguiente composición: - - - - -

	Eter dimetílico del trietilenglicol,	% en peso - 8
20.	" " " tetratilenglicol,	" - 23
	" " " pentatilenglicol,	" - 25
	" " " hexatilenglicol,	" - 21
	" " " heptatilenglicol,	" - 13
	" " " octatilenglicol,	" - 8
25.	" " " nonatilenglicol,	" - 1
	Agua	- 1

Las propiedades del producto no destilado y fil-

381046

- 8 JUN.



381046

trado y del mismo producto purificado adicionalmente por destilación se comparan a continuación: - - - - -

	<u>Producto filtrado</u>	<u>Producto destilado</u>
<u>Solubilidad del CO₂,</u>		
<u>% en peso</u>		
A una presión parcial de 215 psia (aprox., 15,0 kg/cm ²) y 70°F (aprox., 21°C)	9,8	9,8
A una presión parcial de 900 psia (aprox., 63,3 kg/cm ²) y a 70°F (aprox., 21°C)	19,3	19,5
<u>Solubilidad del H₂S,</u>		
<u>% en peso</u>		
A una presión parcial de 39 psia (aprox., 2,74 kg/cm ²) y 70°F (aprox., 21°C)	8,7	9,0
A una presión parcial de 70 psia (aprox., 4,92 kg/cm ²) y 70°F (aprox., 21°C)	15,6	15,8
Cloruros, ppm	8	8
Viscosidad, en centipoises a 82°F (aprox., 28°C)	7,9	7,7
Densidad, libras/galón a 82°F (aprox., 28°C)	8,6 (1,03 kg/l)	8,5 (1,02 kg/l)

Se encontró que el dióxido de carbono disuelto disminuye la viscosidad de la composición disolvente presente como se demuestra en la tabla siguiente: - - - - -

381046-8 JUN 1970



Efecto del dióxido de carbono disuelto sobre la viscosidad del disolvente

	<u>Presión parcial de CO₂</u>		<u>Temperatura</u>	<u>Viscosidad,</u>
	<u>psia</u>	<u>(kg/cm²)</u>	<u>°F (°C)</u>	<u>centipoises</u>
5.	0	(0)	59 (15)	8,3
	0	(0)	90 (32)	4,7
	113	(7,9)	59 (15)	5,2
	513	(35,9)	59 (15)	2,1

EJEMPLO III

10.

ELIMINACION DE SULFURO DE HIDROGENO
DE MEZCLAS DE GAS NATURAL

El siguiente ejemplo se describe con particular referencia al esquema. El disolvente usado en este ejemplo se preparó de acuerdo con el Ejemplo II. - - - - -

15.

La columna de absorción 3 usada en este ejemplo consistía de una sección inferior o de "semiempobrecidos" de unos 12 pies (aprox., 3,6m) de diámetro con 25 bandejas con un tejado en ducha con una distancia de 18 pulgadas (aprox., 45 cm) entre las bandejas y una sección superior

20.

o de "empobrecidos" de unos 5 pies (aprox., 1,5 m) de diámetro con 10 bandejas provistas de válvula de un solo paso con una distancia de 18 pulgadas (aprox., 45 cm) entre las bandejas. - - - - -

A través de la conducción 4 se hizo entrar por la



381046

8 JUN 1976

- 5. parte inferior de la columna de absorción 3 gas natural que contenía 128 ppm de sulfuro de hidrógeno, 18% en volumen de dióxido de carbono y 81% en volumen de metano a una velocidad de 90400 pies cúbicos normales por minuto (pcnm) (aprox., 255,8 m³). Se hizo entrar por la parte superior de la columna de absorción 3 a través de la conducción 1 disolvente empobrecido, que se reciclaba en el proceso y que contenía menos de unas 10 ppm de sulfuro de hidrógeno y menos de un 1% en peso de dióxido de carbono a una velocidad de 300 galones (aprox., 11 m³) por minuto. A través de la conducción 2 se hizo entrar a la columna de absorción 3 disolvente "semiempobrecido" que se reciclaba en el proceso, que contenía un 1% en peso de dióxido de carbono a una velocidad de 4700 galones (aprox., 17,7 m³) por minuto, estando la conducción 2 situada en la bandeja superior de la sección baja o de "semiempobrecidos" de la columna de absorción. La columna se hizo trabajar a 1040 psia (aprox., 73,1 kg/cm²) y con temperaturas del disolvente de 70°F (aprox., 21°C) a la entrada y 90°F (aprox., 32°C) a la salida. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.

El gas efluente que salía de la columna de absorción 3 a través de la conducción 5 contenía 70030 pcnm (aprox., 198,2 m³) de metano, 1800 pcnm (aprox., 50,9 m³) de dióxido de carbono, y menos de 4 ppm de sulfuro de hidrógeno. El disolvente efluente del absorbedor 3 contenía un 5,9% en peso de dióxido de carbono, un 0,94% de metano y substancialmente todo el sulfuro de hidrógeno presente

25.

381046 8 JUN. 1970



en el gas natural cargado a la columna. - - - - -

El disolvente se evaporó entonces rápidamente en el tanque 7 de evaporación rápida a alta presión a 460 psia (aprox., 32,3 kg/cm²) y a una temperatura de unos 85°F (aprox., 29°C). El gas desabsorbido se bombeó al absorbedor a través de la conducción 8 y el disolvente se hizo pasar a través de la conducción 9 al precalentador 10 donde se calentó a unos 100°F (aprox., 38°C). El disolvente se hizo pasar entonces a través de la conducción 11 al tanque 12 de evaporación rápida a baja presión donde se evaporó rápidamente a 24 psia (aprox., 1,68 kg/cm²) a una temperatura de 90°F (aprox., 32°C). El gas desabsorbido contenía 14325 pcnm (aprox., 140,5 m³) de dióxido de carbono y 3280 pcnm (aprox., 92,8 m³) de metano, y el disolvente contenía un 1% de dióxido de carbono. La mayor parte de este disolvente "semiempobrecido", que representaba unos 4700 galones (aprox., 17,7 m³) por minuto se bombeó a través de la conducción 14 al refrigerador 15 donde se enfrió a 70°F (aprox., 21°C) y después se envió a través de la conducción 2 al absorbedor 3, como se describió previamente. El resto de disolvente semiempobrecido, que representaba unos 300 galones (aprox., 1,1 m³) por minuto, se hizo pasar a través de la conducción 16 desde el tanque 12 de evaporación rápida a baja presión al precalentador 17 donde se calentó a 110°F (aprox., 43°C) y se hizo pasar entonces a través de la conducción 18 a la parte superior del evaporador por arrastre 19. El evaporador por

381046



- arrastré era una columna de 20 pies (aprox., 6,1 m) y 4 pies (aprox., 1,2 m) de diámetro rellena con anillos de cerámica de 3 pulgadas (aprox., 7,5 cm). El evaporador por arrastre se hacia trabajar a 14,7 psia (aprox., 1,03 kg/cm²) y con una temperatura del disolvente de unos 110°F (aprox., 43°C). Se añadió aire a 125°F (aprox., 52°C) al caudal de 2500 pcnm (aprox., 70,7 m³) por la parte inferior de la columna para ayudar a la evaporación por arrastre del sulfuro de hidrógeno. El sulfuro de hidrógeno en el disolvente se redujo a unas 10 ppm. La mezcla de gas efluente y de aire se evacuó a través de la conducción 21. El disolvente "empobrecido" bien evaporado por arrastre se hizo pasar desde el evaporador por arrastre a través de la conducción 22 al refrigerador 23 donde se enfrió a 70°F (aprox., 21°C). El disolvente empobrecido frío se recicló entonces a través de la conducción 1 a la parte superior de la columna de absorción 3, como se describió anteriormente. - - - - -

- Se comprenderá que el contenido bajo de sulfuro de hidrógeno del disolvente en la parte superior del absorbedor es muy crítico con respecto a la obtención de gas natural purificado que contenga 4 ppm o menos de sulfuro de hidrógeno. Sin embargo, en este ejemplo, se demuestra que 94% del disolvente del evaporador rápido a presión baja puede cargarse en un punto intermedio del absorbedor sin que se haga pasar a través del evaporador por arrastre. Se observa fácilmente la economía de esta operación. - - - - -

381046

8 JUN



Este ejemplo demuestra el procedimiento preferido de la presente invención en el que se eliminan dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno de un gas natural que los contiene. Al purificar el gas natural para su transporte por tuberías, el contenido en dióxido de carbono en el gas purificado puede ser relativamente alto, típicamente de 2,5 a 5,0% en volumen, pero el sulfuro de hidrógeno debe reducirse a un intervalo de muy pocas partes por millón. Las normas de tuberías suelen limitar el contenido de H₂S en el gas combustible a 4-16 ppm o menos. - - - - -

Para reducir la concentración de sulfuro de hidrógeno en el gas natural a 4 ppm, el gas debe lavarse con disolvente que esté virtualmente libre de gases ácidos disueltos. Dicho disolvente se somete a un procesado extra, es decir, se evapora por arrastre por ejemplo con aire a temperatura elevada. Para la eliminación de la mayor parte de dióxido de carbono, por otra parte, bastará un disolvente parcialmente eliminado por arrastre. Un disolvente que contenga un 1-5% de dióxido de carbono disuelto estará suficientemente empobrecido para reducir la concentración de dióxido de carbono del gas natural al nivel de 2,5-5,0%. Una evaporación por arrastre suficiente para producir disolvente de este grado puede lograrse simplemente por evaporación por arrastre a presión atmosférica. - - - - -

Resulta ser un proceso relativamente económico el utilizar dos cargas de disolvente en el absorbedor, una



381046

bien evaporada por arrastre y la otra parcialmente evaporada por arrastre. Es importante que la mayor parte de dióxido de carbono se elimine en la sección inferior de la columna de absorción cuya carga de disolvente consiste en disolvente parcialmente evaporado por arrastre, semiempobrecido con respecto al contenido en dióxido de carbono y que comprende el 90-95% de la carga total. Además, este disolvente semiempobrecido contiene suficiente dióxido de carbono disuelto para disminuir su viscosidad a 1-5 centipoises lo que permite pasos relativamente mayores de gas y de disolvente por la columna. Un efecto importante de esta viscosidad reducida es la mejora de la eficiencia del absorbedor y, por lo tanto, de la eficiencia del sistema de absorción de toda la instalación. - - - - -

5.

10.

15.

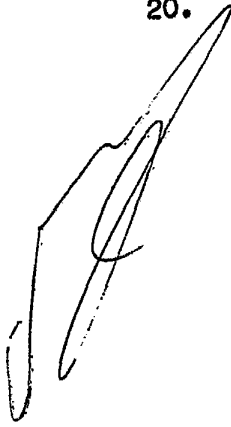
N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

20.

1.- Procedimiento para eliminar gases ácidos de una mezcla gaseosa que los contiene, caracterizado porque consta de las etapas de: (a) poner en contacto la mencionada mezcla gaseosa en una primera zona de absorción bajo presión superatmosférica con un disolvente que consta de una mezcla de éteres dimetílicos de polietilenglicoles que tie-



381046



- ne disuelto en ella por lo menos un 1% en peso de gas ácido para efectuar la absorción de la mayor parte del gas ácido de modo que se purifique parcialmente el gas; (b) poner en contacto el gas mencionado parcialmente purificado procedente de la primera zona de absorción en una segunda zona de absorción bajo presión superatmosférica con un disolvente que consta de una mezcla de éteres dimetílicos de polietilenglicoles que contiene menos de un 1% en peso de gas ácido para producir un gas purificado; (c) hacer pasar el disolvente que contiene los gases disueltos desde la segunda zona de absorción a la primera zona de absorción; (d) hacer pasar el disolvente que contiene el gas ácido disuelto desde la primera zona de absorción a una zona de evaporación rápida mantenida a una presión substancialmente inferior a la de la primera zona de absorción para efectuar la liberación de la mayor parte del gas ácido del mismo; (e) extraer de la mencionada zona de evaporación rápida los gases liberados en ella; (f) hacer pasar una parte principal de disolvente que contiene por lo menos un 1% en peso de gas ácido desde la mencionada zona de evaporación rápida a la mencionada primera zona de absorción; (g) hacer pasar una parte pequeña de disolvente que contiene por lo menos un 1% en peso de gas ácido desde la mencionada zona de evaporación rápida a una zona de evaporación por arrastre; (h) evaporar por arrastre substancialmente todo el gas ácido de la mencionada parte pequeña de disolvente; y (i) devolver el disolvente desabsorbido a la segunda zona de absor-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

381046

= 8 JUN 1970



ción para un contacto adicional con la mezcla gaseosa. - -

- 2.- Procedimiento para eliminar gases ácidos de una mezcla gaseosa que los contiene, y más particularmente para la eliminación de sulfuro de hidrógeno de una mezcla de gas natural que contiene metano, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno, caracterizado porque consta de las etapas de: (a) poner en contacto la mencionada mezcla gaseosa en una primera zona de absorción bajo presión superatmosférica con un disolvente que consta de una mezcla de éteres dimetílicos de polietilenglicoles que tiene disuelto en ella por lo menos un 1% en peso de dióxido de carbono para efectuar la absorción de la mayor parte del sulfuro de hidrógeno, del dióxido de carbono y una pequeña parte del metano de modo que se purifique parcialmente el gas;
5. (b) poner en contacto el gas mencionado parcialmente purificado procedente de la primera zona de absorción en una segunda zona de absorción bajo presión superatmosférica con un disolvente que consta de una mezcla de éteres dimetílicos de polietilenglicoles substancialmente libre de sulfuro de hidrógeno y que contiene menos de un 1% en peso de dióxido de carbono, para producir un gas purificado que no contiene más de 10 ppm de sulfuro de hidrógeno en volumen y menos de 5% de dióxido de carbono en volumen; (c) hacer pasar el disolvente que contiene los gases disueltos desde la segunda zona de absorción a la primera zona de absorción; (d) hacer pasar el disolvente que contiene el sul-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

381046



- furo de hidrógeno, el dióxido de carbono y el metano disueltos desde la primera zona de absorción a una zona de evaporación rápida mantenida a una presión substancialmente inferior a la de la primera zona de absorción para efectuar la liberación de la mayor parte del dióxido de carbono y del metano del mismo; (e) extraer de la mencionada zona de evaporación rápida los gases liberados en ella; (f) hacer pasar una parte principal de disolvente que contiene sulfuro de hidrógeno y por lo menos un 1% en peso de dióxido de carbono desde la mencionada zona de evaporación rápida a la mencionada primera zona de absorción; (g) hacer pasar una parte pequeña de disolvente que contiene sulfuro de hidrógeno y por lo menos un 1% en peso de dióxido de carbono desde la mencionada zona de evaporación rápida a una zona de evaporación por arrastre mantenida a una temperatura de unos 45-210°F (aprox., 7-98°C); (h) poner en contacto el mencionado disolvente en la zona de evaporación por arrastre con un gas que contenga oxígeno para efectuar la eliminación de substancialmente todo el sulfuro de hidrógeno del mismo; y (i) devolver el disolvente desabsorbido a la segunda zona de absorción para un contacto adicional con la mezcla gaseosa. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el gas purificado producido no contiene más de 4 ppm de sulfuro de hidrógeno en volumen. - - -

4.- Procedimiento según la reivindicación 2, ca-

381046



racterizado porque la mezcla de éteres dimetílicos de polietilenglicoles tiene la fórmula general $CH_3O(C_2H_4O)_xCH_3$ donde x es 3-9 y la distribución de homólogos moleculares en términos de x es:

	<u>x</u>	<u>Homólogo molecular, % en peso</u>
5.	3	4 - 9
	4	22 - 24
	5	24 - 28
	6	20 - 22
10.	7	13 - 15
	8	6 - 8
	9	2 - 4

15. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el disolvente cargado en la etapa (a) es disolvente reciclado y está compuesto por una mezcla de éteres dimetílicos de polietilenglicoles que tiene disuelta en ella un 1-3% en peso de dióxido de carbono, y el gas purificado producido en la etapa (b) contiene un 2,5-5,0% de dióxido de carbono en volumen. - - - - -

20. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la temperatura de la zona de evaporación por arrastre es de unos 100-190°F (aprox., 38-88°C) y la presión de la zona de evaporación por arrastre es substancialmente la atmosférica. - - - - -

25. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, ca-

381046



racterizado porque la presión en la zona de absorción es de 500-1500 psia (aprox. 35,1-105,5 kg/cm²) y la temperatura es de 45-90°F (aprox. 7-32°C). - - - - -

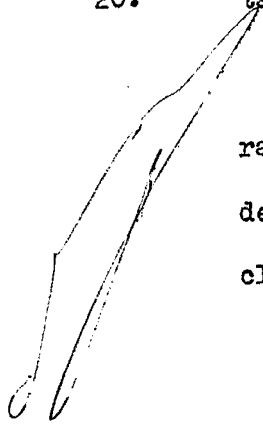
5. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el 90-95% en peso del total del disolvente se carga a la primera zona de absorción como disolvente que contiene 1-3% en peso de dióxido de carbono. - -

10. 9.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el peso molecular promedio de dicha mezcla es de entre 220 y 305, la presión de vapor a unos 110°F (aprox., 43°C) es menor de 0,01 mm Hg y la viscosidad es de unos 5-10 centipoises a unos 60°F (aprox., 16°C). - - -

15. 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizada porque se disuelve suficiente dióxido de carbono en la mezcla para disminuir la viscosidad a 1-5 centipoises a unos 60°F (aprox. 16°C). - - - - -

20. 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se disuelve por lo menos un 1% en peso de dióxido de carbono en la mezcla, basado en el peso total de la mezcla, para disminuir la viscosidad. - - - - -

12.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se disuelve un 1-5% en peso de dióxido de carbono en la mezcla, basado en el peso total de la mezcla. - - - - -



381046



- 8 JUN. 1970

13.- "PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR GASES ACIDOS DE
UNA MEZCLA GASEOSA QUE LOS CONTIENE". - - - - -

5. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de treinta hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de una lámina de dibujos que la ilustra.

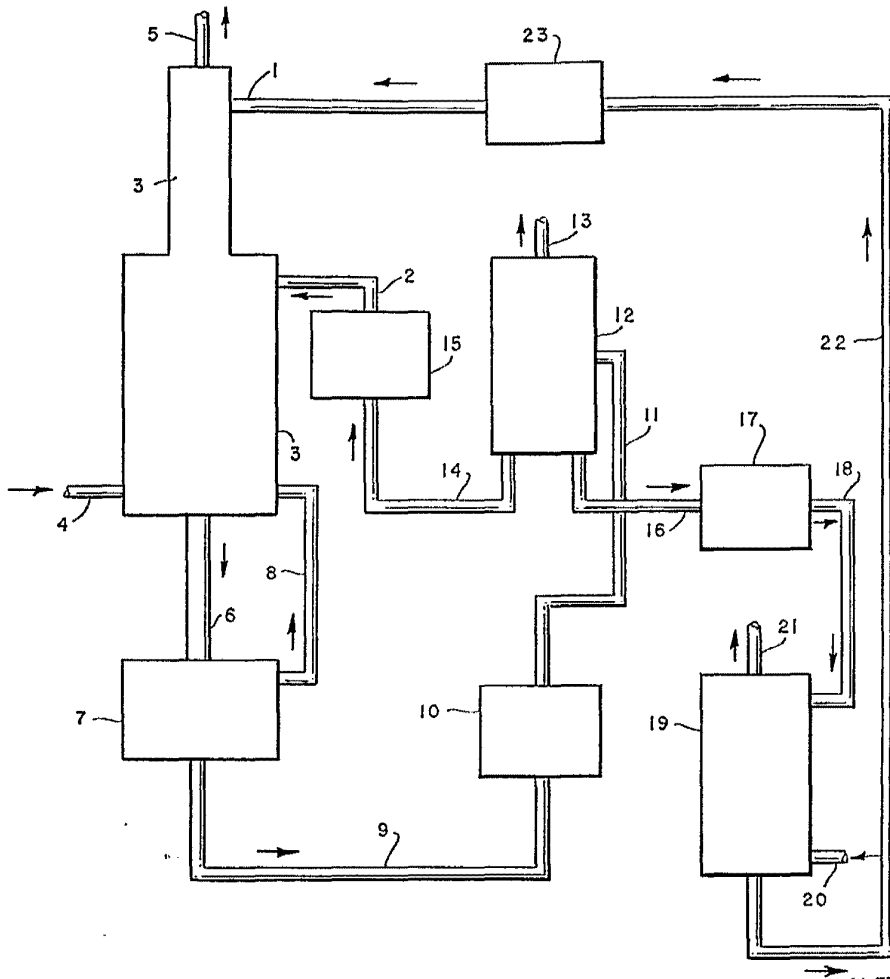
BARCELONA, - 8 JUN. 1970

P. A. M. CURELL SUÑOL

mts.

381046

8 JUN 1970
REGISTRO NACIONAL
DE PATENTES DE
ESPANA



BARCELONA, - 8 JUN. 1970

F. A. M. CIRELL SUÑOL