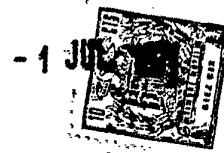


SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C.  
CLASE C 01  
SUBCLASE B



389352

PATENTE DE INVENCION

Ref: S&W-93A and 93B.

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Procedimiento cíclico y aparato para recuperar gases ácidos de corrientes de hidrocarburos.

=====

*Solicitante:* STONE & WEBSTER ENGINEERING CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 225 Franklin Street, Boston, Estado de Massachusetts 02107, EE.UU. de A.

=====

### Extracto del descubrimiento

En la presente memoria se describe un aparato y un procedimiento para reducir sensiblemente los niveles de dióxido de carbono y/o sulfuro de hidrógeno en un gas hidrocarburo con regeneración simultánea de

5.



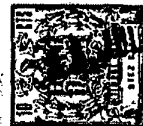
- materiales reactivos. El procedimiento consiste en pasar el gas a través de una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino, hacer reaccionar el líquido efluente con un reactivo ácido, separar los gases ácidos del mismo y someter la solución acuosa resultante de sulfato de metal alcalino a un proceso electrolítico. El aparato empleado para llevar a cabo el proceso comprende una unidad de absorción de gas ácido, medios para hacer reaccionar el líquido efluente resultante, medios para separar los gases ácidos y una célula electrolítica para convertir sales solubles de metal alcalino en el hidróxido de metal alcalino y reactivos ácidos correspondientes.
- 5.
- 10.

#### Principios fundamentales del invento

- El invento se refiere a un procedimiento y un aparato para separar de un gas hidrocarburo gases ácidos como son el dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno. De un modo más particular, se refiere a un procedimiento para separar estos componentes gaseosos ácidos y convertir electrolíticamente la solución acuosa resultante de sulfato de metal alcalino en hidróxido de metal alcalino y productos de ácido sulfúrico. Estos productos se pueden reciclar después a las etapas apropiadas para volverse a utilizar en el proceso de elaboración del invento. El hidróxido de metal alcalino se recicla a la etapa de tratamiento de hidróxido de metal alcalino y el ácido sulfúrico se recicla a la etapa de reacción. El sulfuro de hidrógeno se puede convertir en un producto sulfúrico utilizable.
- 15.
- 20.
- 25.

- En el campo de la química del petróleo es muy conveniente eliminar gases ácidos tales como dióxido de car-
- 30.

389352 - 3 -



1971

- bono y sulfuro de hidrógeno de los gases hidrocarburos que contienen estos materiales generalmente en cantidades relativamente pequeñas. Entre los gases hidrocarburos que suelen contener estas impurezas y que sirven de ejemplo se encuentran: Gases obtenidos de la termofrac-
5. cionación catalítica de hidrocarburos tales como gas-oil, nafta, butano, propano, etano, etc. Frecuentemente los hidrocarburos de origen natural, como el gas natural, con-
10. tienen estas mismas materias indeseables. Su indeseabilidad se deriva en parte del hecho de que su naturaleza ácida predomina en condiciones acuosas. Esta cualidad ácida puede ser perjudicial también cuando se emplea el
15. gas particular con el fin a que está destinado. Por ejemplo, inducen propiedades corrosivas y, en el caso del sulfuro de hidrógeno, propiedades tóxicas. Asimismo, la presencia de estos gases ácidos en las corrientes de hidro-
- carburo es perjudicial en muchos casos para la elaboración ulterior de estas corrientes y para la manufactura de productos químicos derivados de las mismas.
20. La eliminación de estos componentes indeseables de un gas hidrocarburo se realiza generalmente depurando el gas en una torre apropiada con una solución acuosa de un reactivo capaz de reaccionar con los gases ácidos. Frecuentemente se suele utilizar carbonato potásico. Por
25. ejemplo, reacciona con dióxido de carbono para formar bicarbonato potásico en solución, que se puede regenerar desprendiendo el exceso de dióxido de carbono y purgándolo o recogéndolo para algún otro uso. No obstante, con carbonato potásico se puede separar sulfuro de hidrógeno
30. solamente en casos especiales.



- Entre otros, un tipo de solución frecuentemente empleada para depurar los gases consiste en una solución que contiene monoetanolamina. Dicha solución se puede regenerar también. No obstante, tiene tres inconvenientes principales: Una presión gaseosa relativamente elevada; el hecho de que reacciona esencialmente de una forma irreversible con sulfuro de carbonilo (un componente común del gas procedente de operaciones de termofraccionamiento catalítica) con una sensible pérdida resultante de la amina; y que es generalmente impracticable la eliminación virtual de todos los gases ácidos utilizando este disolvente.
- 5.
- 10.

- Otra solución que se ha empleado con eficacia consiste en hidróxido sódico acuoso. Este reactivo puede eliminar prácticamente todos los componentes ácidos de los gases tales como los gases piezopirolizados y gases naturales. No obstante, el empleo de esta solución tiene las desventajas notables de que se consume el costoso hidróxido sódico, que no se recupera, y además los productos de desperdicio procedentes de la instalación depuradora constituyen una fuente grave en potencia de contaminación del agua.
- 15.
- 20.

- Se han ideado diversos sistemas de eliminación capaces de eliminar estos componentes gaseosos de los gases tratados en diversos niveles finales. No obstante, no se ha ideado ningún método hasta el momento presente para eliminar de una forma prácticamente completa el sulfuro de hidrógeno y/o dióxido de carbono de un gas hidrocarburo, con el que se pudiera efectuar la separación simultánea de dichos gases y la conversión de H<sub>2</sub>S a azufre
- 25.
- 30.

389352 - 5 -



útil con una regeneración eficaz y económica de materias reactivas en condiciones apropiadas para fines de recicló. El presente invento tiene por finalidad general proporcionar un procedimiento y un aparato para conseguir estos fines.

5.

#### Resúmen del invento

Este invento se refiere a un nuevo procedimiento y aparato con los que los gases ácidos, como son el dióxido de carbono y/o sulfuro de hidrógeno de un gas hidrocarburo, se reducen sensiblemente con regeneración simultanea de materias reactivas. El procedimiento comprende:

10. (a) hacer pasar dicho gas a través de una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino; (b) hacer reaccionar el líquido efluente resultante con ácido sulfúrico acuoso

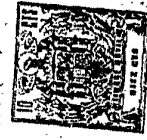
15. o una mezcla acuosa que contenga ácido sulfúrico y el sulfato de metal alcalino correspondiente en cantidades suficientes para liberar gases ácidos como son el sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono; (c) eliminar dichos gases ácidos por una operación de separación; y (d) someter

20. la solución acuosa resultante de sulfato de metal alcalino a un proceso electrolítico, por lo que se recoge en el ánodo una solución acuosa de ácido sulfúrico o una mezcla acuosa de ácido sulfúrico y sulfato de metal alcalino, que se recicla para utilizarse en la citada etapa de reacción,

25. y por lo que se forma hidróxido acuoso de metal alcalino en el cátodo y se recicla, mezclando a discreción con sulfato de metal alcalino, para utilizarse en la etapa de tratamiento con hidróxido de metal alcalino.

Además se refiere a perfeccionamientos específicos

30. en dicho procedimiento básico; o sea: (e) permitir que el



efluente acuoso procedente del tratamiento con hidróxi-  
do de metal alcalino se sedimente, separando ulteriormen-  
te la fase de hidrocarburo separada; y (f) lavar con di-  
solvente el efluente acuoso procedente de la etapa de  
5. reacción antes de la operación de separación.

Las modificaciones citadas del procedimiento básic-  
o ofrecen ventajas bien definidas; por ejemplo, la eta-  
pa de sedimentación elimina convenientemente hidrocarburo-  
ros pesados los cuales, una vez separados, permiten el  
10. empleo de menos disolvente de nafta en la etapa de lava-  
do con disolvente. Los hidrocarburos pesados citados  
pueden estar polimerizados, parcialmente polimerizados o  
ser polimerizables en potencia.

El lavado con disolvente elimina materias, antes  
15. de la operación de separación que son perjudiciales en  
potencia para la célula electrolítica. Además, la etapa  
de extracción con disolvente se efectúa después de la aci-  
dulación. La extracción realizada en condiciones ácidas,  
o sea, cuando el pH es inferior a 7, es conveniente en  
20. el proceso de elaboración del invento y ofrece ventajas  
definidas, o sea, da por resultado un procedimiento más  
eficáz y permite la eliminación de materiales indeseables  
con mayor facilidad.

Con relación a la modificación del lavado del di-  
25. solvente, se ha descubierto que la fase disolvente sepa-  
rada se puede tratar adicionalmente para separar cualquier  
fase acuosa arrastrada. Dicha fase acuosa, una vez sepa-  
rada, se recicla para lavar disolvente adicional en la  
etapa del lavado del disolvente. El tratamiento menciona-  
30. do comprende en general una etapa de separación, mediante



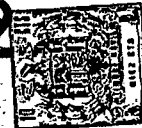
- 7  
389352

la cual la fase acuosa se decanta y después se retira. La separación real se puede realizar de diversos modos.

- Otro aspecto preferible relacionado con la etapa de lavado de disolvente es la purga de cualquier vapor que se desprenda durante la etapa de lavado o extracción
5. directamente a la cámara de separación donde se realiza la operación de separación. Esta manipulación de purga se efectúa utilizando un conducto o tubería en comunicación con la cámara de lavado de disolvente, en la parte superior o cerca de la parte superior de la misma, con
10. la columna de separación por destilación cerca de la entrada o en la entrada por donde penetra el efluente lavado con disolvente en dicha cámara.

- Otro perfeccionamiento en el esquema básico se refiere a un procedimiento de filtración utilizado para separar cualquier partícula sólida que se pudiera encontrar en el efluente después de tratamiento con hidróxido de metal alcalino. Dichas partículas sólidas, si no se separan, pueden causar problemas ulteriores en el proceso general de elaboración. Pueden consistir en cualquier material encontrado normalmente en los productos caústicos de desperdicio, por ejemplo arena, cascarilla, etc. Su eliminación se puede realizar mediante cualquier procedimiento con el que se separen apropiadamente del efluente
15. líquido. Los medios apropiados comprenden tamices, filtros, etc.
- 20.
- 25.

- Esta etapa de filtración o tamizado se suele realizar inmediatamente después del tratamiento con hidróxido de metal alcalino y, preferiblemente, junto con el procedimiento de decantación por sedimentación.
- 30.



- Otro perfeccionamiento en el procedimiento básico se refiere a la modificación que se caracteriza porque una pequeña parte del ácido que se genera en la etapa de electrolisis en el proceso cíclico se añade al
5. efluente procedente del tratamiento con hidróxido de metal alcalino. En este punto se añade una cantidad suficiente de ácido para tener la seguridad de que la fase acuosa del líquido efluente que fluye a la etapa de decantación del agua del petróleo tiene un valor de pH inferior a 7. La adición de esta pequeña cantidad de ácido puede ser muy beneficiosa puesto que reduce la alcalinidad del efluente, reduciendo de este modo las tendencias del efluente hacia la emulsión en la etapa de decantación del agua del petróleo. De este modo se facilita
10. la separación de la fase de hidrocarburo.

- Iguálmente se describe y reivindica en la presente memoria el aparato que se utiliza para llevar a cabo el procedimiento citado del invento. El aparato comprende:
- (a) una unidad de absorción de gas ácido que tiene un baño de hidróxido de metal alcalino acuoso; (b) medios para hacer reaccionar el líquido efluente procedente de la unidad de absorción de gas ácido; (c) medios para separar los gases ácidos del líquido efluente reaccionado; y (d) una célula electrolítica para recibir el líquido reaccionado separado y convertir las sales solubles de metal alcalino en hidróxidos de metal alcalino y ácidos correspondientes.
- 20.
- 25.

- La última etapa, la conversión electrolítica, comprende de un modo más específico la conversión de una solución de sulfato de metal alcalino a hidróxido de metal alcalino y ácido sulfúrico. Es la piedra angular de todo
- 30.



el procedimiento del invento porque da por resultado la formación de productos reactivos esenciales que compensan el gasto de la instalación de regeneración.

5. Asimismo, en la presente memoria se describe el aparato anteriormente citado que comprende un separador del agua del petróleo y un depósito de lavado con disolvente.

10. Comprende: (a) una unidad de absorción de gas ácido que tiene un baño de hidróxido de metal alcalino acuoso; (b) medios para extraer la fase de hidrocarburo separada que se produce al decantar el líquido efluente de la unidad de absorción del gas ácido; (c) medios para hacer reaccionar el líquido efluente procedente de la unidad de absorción de gas ácido; (d) medios para lavar con disolvente el efluente procedente del reactor; (e) medios para separar por destilación los gases ácidos del líquido efluente lavado con disolvente; (f) una célula electrolítica para recibir el líquido reaccionado separado y convertir las sales de metal alcalino solubles en el hidróxido de metal alcalino y ácido correspondiente.

15. Para los fines de este invento, un gas ácido es sulfuro de hidrógeno, dióxido de carbono, sulfuro de carbonilo, que se puede hacer reaccionar con agua para formar sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono, tioles de bajo peso molecular, o mezclas de los mismos. Estos materiales ácidos se encuentran frecuentemente en los gases hidrocarburos. Por ejemplo, se pueden encontrar en los gases de refinería, gases naturales y gases piezoprolizados. Por consiguiente, el invento comprende la eliminación de estas materias de cualquier gas hidrocarburo



que contenga estos componentes. El procedimiento descrito en la presente memoria ha demostrado ser particularmente eficaz para la eliminación de gases ácidos de los gases formados a partir de hidrocarburos de termofraccionación catalítica, como son el gas-oil, nafta, butano, propano y etano, así como de hidrocarburos de origen natural que contienen estos materiales ácidos mencionados.

- 5.
10. El primer tratamiento o etapa en el procedimiento descrito se refiere a un procedimiento de contacto con hidróxido de metal alcalino acuoso. Este procedimiento se lleva a cabo generalmente empleando técnicas bien conocidas para los expertos en esta materia particular. Por ejemplo, un gas que se ha obtenido del gas-oil de termofraccionación catalítica y que se ha comprimido a unas 15 atmósferas por encima de la presión atmosférica, se hace pasar a través de un recipiente o torre que contiene una solución de hidróxido de metal alcalino acuoso. Para los fines de este invento, el término hidróxido de metal alcalino define hidróxidos sódicos y potásicos y, en el caso más preferible, consiste en una solución acuosa de hidróxido sódico.
- 15.
- 20.

25. El método de preferencia consiste en hacer que el gas se ponga en contacto con la solución de hidróxido de metal alcalino de una forma prácticamente de contracorriente. El gas se hace pasar desde el aparato de contacto y se puede elaborar adicionalmente. El gas tratado de este modo se encuentra prácticamente exento de cualquier dióxido de carbono o sulfuro de hidrógeno. La cantidad de solución de hidróxido de metal alcalino no es un factor
- 30.

389352

- 11 -



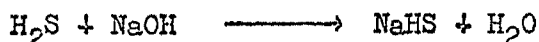
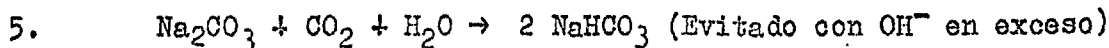
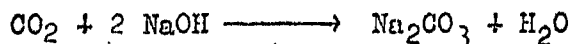
crítico, siendo la única exigencia el que se encuentre presente en cantidades suficientes para reaccionar con los gases ácidos presentes. Los gases ácidos  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  se convertirán en carbonato sódico y sulfuro de sodio, respectivamente, y posiblemente también en parte en disulfuro de sodio y bicarbonato sódico. Lógicamente, se comprenderá que se producen los compuestos potásicos correspondientes si se utiliza hidróxido potásico en lugar de hidróxido sódico. Si hay presentes tioles de bajo peso molecular, pueden reaccionar en condiciones apropiadas para formar los mercáptidos correspondientes sódicos o potásicos. Se puede emplear una cantidad en exceso de hidróxido sódico o potásico con relación al gas que se ha de tratar; no obstante, esta medida será indeseable puesto que dicho exceso de hidróxido es más costoso, tendrá una repercusión directa en la cantidad de agente reactivo en el tratamiento ulterior y hará necesaria una mayor etapa de conversión electrolítica. Por estas razones, es conveniente emplear la menor cantidad posible de hidróxido sódico o potásico necesaria para separar del gas el sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono. Desde un punto de vista práctico, lo más probable es que haya una pequeña cantidad en exceso de hidróxido sódico o potásico.

Este ligero exceso de hidróxido sódico, por ejemplo, tenderá a imposibilitar la formación de disulfuro sódico y bicarbonato sódico. De otro modo, si no existe exceso alguno, se podrían producir entonces teóricamente disulfuro sódico y bicarbonato sódico junto con disulfuro sódico y carbonato sódico.

Las reacciones químicas arriba descritas se pueden



ilustrar por las ecuaciones químicas que siguen:



(Metiltiol) metilmercaptido sódico

10. Se debará entender que la secuencia de reacciones arriba indicada es igualmente aplicable cuando se utiliza hidróxido potásico, siendo la única diferencia la sustitución de ión sódico por ión potásico. Por razones de conveniencia, la descripción que sigue se limitará al sodio, debiéndose entender que si se utiliza hidróxido potásico en lugar de hidróxido sódico, se forman los compuestos potásicos correspondientes.
- 15.

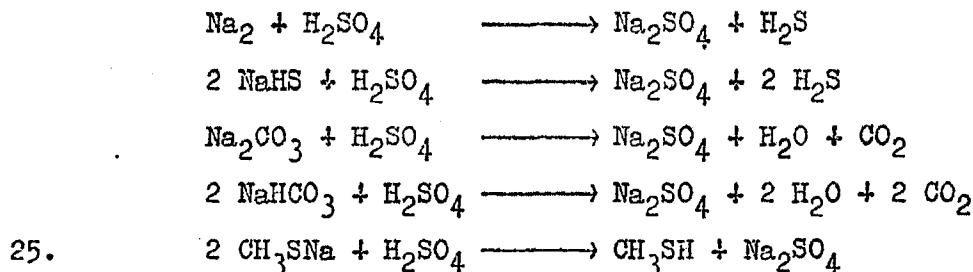
20. En esta etapa del nuevo procedimiento descrito en la presente memoria, se tiene una solución acuosa que contiene carbonato sódico y sulfuro sódico y posiblemente, además, disulfuro sódico y bicarbonato sódico. Lógicamente, resultará evidente que estas sustancias en la fase acuosa existen principalmente en forma iónica.

25. La etapa siguiente consiste en la reacción de la solución que contiene los componentes anteriores. Su finalidad es convertir el sulfuro sódico y disulfuro sódico (si estuviera presente) en sulfato sódico y sulfuro de hidrógeno. El gas  $\text{H}_2\text{S}$  formado in situ se separa fácilmente de la solución por una operación de destilación. La
30. reacción se refiere también a la reacción que tiene lugar



- entre el carbonato sódico y el bicarbonato sódico, si estuviera presente, y ácido sulfúrico para producir sulfato sódico y dióxido de carbono. El dióxido de carbono, al ser un gas, se separa fácilmente de igual modo por una operación de destilación. Cualquier mercáptido sódico de peso molecular bajo que pudiera haber presente se convierte en sulfato sódico y el tiol correspondiente que, debido a su bajo peso molecular, se puede separar por destilación. La operación de separación por destilación real se efectúa en la cámara separadora de gas ácido donde los componentes gaseosos consistentes en dióxidos de carbono y sulfuro de hidrógeno se separan a presión moderada o baja. Una modalidad particularmente conveniente de este invento se refiere a un procedimiento que se caracteriza porque se separa  $H_2S$  por destilación de la solución, que se convierte en azufre libre, una materia prima química valiosa.

- Las reacciones químicas que tienen lugar durante la etapa de reacción se pueden ilustrar por las ecuaciones que siguen:



- Antes de la etapa de reacción, se ha averiguado ventajosamente que un procedimiento de separación del agua del petróleo es totalmente eficaz para eliminar hidrocarburos pesados (capa de aceite) cuya fase se separa cuando se deja reposar el efluente procedente del trata-



miento con hidróxido de sodio. Después de haber dejado sedimentar durante un corto periodo de tiempo el efluente procedente del tratamiento con hidróxido de sodio, la fase o capa oleosa se extrae empleando una técnica de separación. Con esta modificación, cualquier impureza orgánica en suspensión de la clase descrita anteriormente se elimina del efluente empleando una técnica de decantación sedimentaria.

Después de la etapa de reacción, y antes de la operación de separación por destilación, se ha averiguado que resulta áltamente conveniente llevar a cabo un tratamiento de lavado con disolvente. El efluente acuoso se mezcla íntimamente con un disolvente, se deja separar y se extrae la capa orgánica. El disolvente utilizado en esta etapa es un disolvente orgánico prácticamente hidroiinmiscible. Los disolventes de mayor preferencia comprenden aquellos cuyas temperaturas de ebullición no son superiores a las de un gas-oil, como son los disolventes del tipo de gas-oil y nafta. No obstante, también se pueden emplear otros disolventes que tengan temperaturas de ebullición dentro de la gama descrita o inferiores.

La etapa final se refiere a la conversión electro-lítica donde la solución de sulfato sódico acuosa resultante exenta por destilación de los componentes ácidos se filtra discreccionalmente y se somete después a un proceso electrolítico. El método electrolítico convierte la solución de sulfato sódico acuosa en el hidróxido correspondiente; o sea, el hidróxido sódico y el ácido correspondiente, ácido sulfúrico. El procedimiento utilizado puede esencialmente ser el mismo que se describe en la

389352

- 15 -



- patente Estadounidense de Tirell et al N° 3.135.673 que emplea una célula con tres compartimientos que contiene una membrana de intercambio iónico permeable de una forma selectiva a los cationes, que definen el compartimiento de cationes, y un diafragma separado hidráulicamente permeable y resistente al ácido que define la cámara anódica. La solución salina pasa al compartimiento central. El agua desionizada u otras soluciones pasan al compartimiento catódico y se induce una corriente eléctrica sobre la célula que causa migración de cationes del electrolito a través de la membrana catiónica selectiva permeable al compartimiento catódico donde la combinación con iones hidroxílicos producidos por la electrolisis del agua en el cátodo produce el hidróxido metálico correspondiente. Los aniones y, en un menor grado, los cationes del electrolito pasan a través del diafragma hidráulicamente permeable al compartimiento anódico donde al combinarse con iones de hidrógeno producidos por la electrolisis del agua en el ánodo se produce el ácido correspondiente que se mezcla con la sal alimentada a la célula.

- El presente invento no queda limitado al empleo de la célula de tres compartimientos descrita en el párrafo anterior. Se puede utilizar una célula de dos compartimientos del tipo descrito en la patente Estadounidense de Mayland et al N° 3.485.743, y existen otras numerosas células electrolíticas que son aplicables a la práctica de este invento. Se deberá comprender que los componentes y las composiciones de las diversas corrientes en circulación dependen de las características de la célula electrolítica particular y de los reactivos empleados. Se



puede recurrir a otros cambios en el flujo cíclico de los fluidos dentro del sistema o instalación dependiendo de la naturaleza de la célula electrolítica, pero estos cambios resultarán evidentes a cualquier experto en la materia.

5.

Descripción de los dibujos

El invento se describe a continuación tomando como referencia los dibujos adjuntos que darán una idea más clara del invento y del método preferible para llevarlo a la práctica.

10.

Las figuras 1 y 2 son esquemas de avances de producción que ilustran el proceso cíclico general en secuencia, y la figura 3 es un diagrama esquemático del sistema de célula electrolítica del invento.

15.

Descripción de la modalidad de preferencia

Los esquemas de avance de producción ilustrados en las figuras 1 y 2 son las formas preferentes de realización del invento. El proceso cíclico comprende el tratamiento de un gas hidrocarburo que contiene gases ácidos con una solución cáustica; la reacción del líquido efluente resultante; la eliminación de sulfuro de hidrógeno y óxido de carbono por una operación de separación por destilación; la regeneración de reactivos por medio de un proceso electrolítico y la producción de azufre a partir del sulfuro de hidrógeno.

20.

25.

En la primera modalidad de preferencia, el aparato comprende una unidad de absorción de gas ácido; medios para eliminar prácticamente las impurezas orgánicas del líquido efluente extraído de la unidad de absorción; una cámara de reacción que puede ser simplemente una sección de

30.

389352

- 17 -



tubería; una unidad de separación por destilación de gas ácido y una célula electrolítica. Por razones de claridad y simplificación, en las figuras 1 y 2 no se ilustran los aparatos cambiadores de calor y las bombas, ni se describe en esta memoria, pero su uso resultará evidente a los expertos en la materia.

Refiriéndonos ahora a la figura 1, que ilustra esquemáticamente un sistema simplificado apropiado para reducir sensiblemente los niveles de sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono de un gas hidrocarburo, como el que se obtiene de las plantas de termofraccionación catalítica de hidrocarburos, o hidrocarburos de origen natural que contienen estas sustancias, el gas de elaboración 1 se envía a la unidad de absorción de gas ácido. Esta unidad consiste preferiblemente en una torre depuradora en la que el hidróxido sódico acuoso y el sulfato sódico contenidos en la misma se ponen en contacto con el gas ácido de alimentación en contracorriente. De este modo, se tiene la seguridad de que el gas de alimentación se mezcla íntimamente con la solución absorbente de hidróxido sódico y sulfato sódico acuosos. El gas depurado o tratado 3, que se encuentra virtualmente exento de componentes gaseosos ácidos, se pasa por tubería desde el absorbedor para su ulterior transporte o elaboración.

El líquido efluente gastado 4 que sale de la unidad de absorción de gas ácido se recoge en el fondo de la torre y se lleva por medio de un conducto hasta la unidad de extracción o unidad adsorbente 5. En esta etapa, el líquido efluente que contiene sulfuro sódico y carbonato sódico, y posiblemente disulfuro sódico y bicarbonato só-



dico, se somete a una etapa de extracción o un tratamiento adsorbente para eliminar cualquier impureza orgánica que pudiera haber presente. Si se emplea una técnica de extracción, se mezcla íntimamente un disolvente orgánico hidróinmiscible con el líquido efluente acuoso en un extractor y después se deja que se separe. La fase orgánica, que comprende el disolvente orgánico y las impurezas, se elimina después por separación.

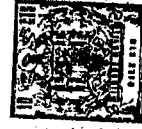
5. El disolvente orgánico preferible para esta técnica es un hidrocarburo que tenga una temperatura de ebullición no superior a la de un gas-oil. Por ejemplo los disolventes aplicables de este tipo comprenden nafta y gas-oil. No obstante, también se pueden emplear otras fracciones que tengan temperaturas de ebullición dentro de la gama descrita o una temperatura inferior.

10. La eliminación de impurezas orgánicas se puede efectuar también por un tratamiento adsorbente. Por ejemplo, la solución acuosa se puede pasar a través de un lecho de materia adsorbente que puede consistir en carbón, carbón vegetal, arcilla o sílice.

15. El efluente líquido puede reaccionar ahora con un ácido, preferiblemente ácido sulfúrico, en una cámara de reacción 6 o sección de tubería entre el punto de mezcla de las dos corrientes de líquido y el separador de gas ácido. El ácido sulfúrico para esta finalidad (mezclado con sulfato sódico) 7 se lleva por un conducto desde la célula electrolítica hasta un punto inmediatamente anterior al punto en que la cámara de reacción recibe el líquido efluente. Por lo tanto, la cámara de reacción recibe una mezcla acuosa de ácido sulfúrico que contiene al

389352

- 19 -



go de sulfato sódico y el líquido efluente que comprende sulfuro sódico, carbonato sódico y posiblemente disulfuro sódico y bicarbonato sódico igualmente.

- Las reacciones químicas que tienen lugar en la
5. cámara de reacción se han ilustrado anteriormente y se refieren a la producción de sulfuro de hidrógeno a partir de los componentes de sulfuro sódico y disulfuro sódico, mientras que el dióxido de carbono se forma a partir de los componentes de carbonato sódico y bicarbonato sódico.
10. Ambos gases se forman in situ a medida que tiene lugar la reacción. La mezcla resultante se traslada entonces por un conducto al separador de gas ácido 8. En las debidas condiciones, por ejemplo a presiones moderadas o bajas y/o con aplicación de calor, los componentes gaseos
15.  $CO_2$  y  $H_2S$  9 se separan de la solución por destilación y se pueden expulsar a la atmósfera 10. No obstante, una modalidad de preferencia del invento se refiere al tratamiento ulterior de los gases ácidos separados para convertir el  $H_2S$  en un producto comercial, o sea, azu
20. fre 11. Por consiguiente, se produce la formación de un producto industrial conveniente a partir de un componente indeseable presente como impureza en la carga de alimentación gaseosa original.

- La solución acuosa que permanece después del pro-
25. cedimiento de separación es esencialmente una solución de sulfato sódico. Se recoge en el fondo del separador de gas ácido y se lleva por un conducto a la célula electro
30. lítica 13 para efectuar la última etapa del proceso cíclico. Antes de la etapa de conversión electrolítica, la solución de sulfato sódico se puede filtrar empleando un



aparato ordinario de filtraje 12. En muchos casos, será innecesaria una etapa de filtraje. No obstante, suele ser conveniente en general para tener la seguridad de que se produzca una contaminación mínima en la célula electrolítica.

5.

El esquema de avances de producción ilustrado en la figura 2 es otra modalidad o aspecto de preferencia del presente invento.

En general, el aparato comprende una unidad de ab10. sorción de gas ácido; medios para separar prácticamente hidrocarburos del líquido efluente extraído de la unidad de absorción (separador de agua de aceite); una cámara de reacción, que puede ser simplemente una sección de tubería; una cámara de lavado con disolvente; una unidad de 15. separación por destilación de gas ácido y una célula electrolítica.

Refiriéndonos ahora a la figura 2, que ilustra esquemáticamente otro sistema altamente conveniente para reducir prácticamente los niveles de sulfuro de hidrógeno y óxido de carbono de un gas hidrocarburo como el que 20. se obtiene de plantas de termofraccionación catalítica de hidrocarburos o hidrocarburos de origen natural que contienen estas sustancias, el gas de elaboración 1 se envía a la unidad de absorción de gas ácido 2. Esta 25. unidad es del tipo descrito anteriormente.

El líquido efluente gastado 4, que sale de la unidad de absorción de gas ácido, se recoge en el fondo de la torre y se lleva por medio de un conducto a la unidad de decantación sedimentaria o separador de agua de aceite 30. 5. En esta etapa, el líquido efluente que contiene



- sulfuro sódico y carbonato sódico, y posiblemente disulfuro sódico y bicarbonato sódico, se deja sedimentar para que se puedan extraer los hidrocarburos en suspensión que forman una capa separada. Antes de la etapa de separación del agua de aceite, el efluente obtenido después del tratamiento con hidróxido sódico se filtra a través de un tamíz o filtro 5A para eliminar cualquier partícula sódica. El separador de agua de aceite está provisto de un tubo de ventilación 5B por el cual se pueden purgar el separador los gases desprendidos del efluente como resultado de la reducción.
- 5.
- 10.

- El líquido efluente se puede hacer reaccionar ahora con un ácido, preferiblemente con un ácido sulfúrico, en una cámara de reacción 6 o sección de la tubería entre el punto de mezcla de las dos corrientes líquidas y la cámara de lavado con disolvente 7B. El ácido sulfúrico para esta finalidad (mezclado con sulfato sódico) 7 se lleva por medio de un conducto desde la célula electrolítica hasta un punto inmediatamente anterior al punto en que la cámara de reacción recibe el líquido efluente. Por lo tanto, la cámara de reacción recibe una solución acuosa de ácido sulfúrico que contiene algo de sulfato sódico y el líquido efluente que comprende sulfuro sódico, carbonato sódico y, posiblemente, disulfuro sódico y bicarbonato sódico, igualmente, en solución acuosa. Parte del ácido sulfúrico se puede transportar por el conducto 7A a un punto inmediatamente anterior al punto en que el efluente alcanza el depósito de sedimentación.
- 15.
- 20.
- 25.

- Las reacciones químicas que tienen lugar en la cámara de reacción se han ilustrado anteriormente y se re-
- 30.



fieren a la producción de sulfuro de hidrógeno a partir de los componentes de sulfuro sódico y disulfuro sódico, mientras que el dióxido de carbono se forma a partir de los componentes de carbonato sódico y bicarbonato sódico.

5. Ambos gases se forman in situ a medida que tiene lugar la reacción.

El efluente se traslada entonces a la cámara de lavado con disolvente 7B donde se forma una mezcla íntima de disolvente y efluente. Se puede ayudar con agitación a la formación de una mezcla o contacto íntimo. El disolvente (capa orgánica) que se ha de extraer del sistema se separa y se transporta por medio de un conducto a un segundo separador 7C donde el material se sedimenta adicionalmente para eliminar cualquier materia acuosa

10. arrastrada, que se recicla después a la cámara de lavado con disolvente por medio del conducto 7D. La capa orgánica que queda después de la separación se tira.

15. En lugar del procedimiento de lavado con disolvente, se puede emplear un tratamiento con adsorbente para conseguir los mismos resultados. Con este último método el efluente se hace pasar a través de un lecho de materia adsorbente que puede ser carbón, carbón vegetal, arcilla o sílice.

20. La fase acuosa procedente de la cámara de lavado se traslada entonces por un conducto al separador de gas ácido 8. En condiciones apropiadas, por ejemplo a presiones moderadas o bajas y/o mediante aplicación de calor, los componentes gaseosos  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  9 se separan por destilación de la solución y se pueden expulsar a la atmósfera

25. 10. No obstante, una modalidad de preferencia del invento

389352



- 23 -

se refiere al tratamiento ulterior de los gases ácidos separados por destilación para convertir el  $H_2S$  en un producto comercial, o sea azufre 11. Por consiguiente, se produce la formación de un producto industrial conveniente a partir de un componente indeseable presente como impureza en la carga de alimentación gaseosa original.

5.

La solución acuosa que permanece después del procedimiento de separación por destilación es esencialmente una solución de sulfato sódico. Se recoge en el fondo

10.

del separador de gas ácido y se lleva por un conducto a la célula electrolítica 13 para efectuar la última etapa del proceso cíclico. Antes de la etapa de conversión electrolítica, la solución de sulfato sódico se puede filtrar utilizando un aparato ordinario de filtración 12.

15.

En muchos casos, resulta innecesaria una etapa de filtración. No obstante, es generalmente conveniente con el fin de tener la seguridad de una contaminación mínima en la célula electrolítica.

20.

La solución de sulfato sódico 14 que se obtiene de los procesos de elaboración ilustrados en las figuras 1 y 2 se traslada a través de un conducto hasta el compartimiento central de una célula electrolítica de tres compartimientos. En la figura 3 se describe una construcción apropiada para la célula electrolítica. Su funcionamiento se ha descrito anteriormente y tiene un ánodo

25.

resistente al ácido 16 y está provista de una boca de salida 17 para el producto efluente anolito, una solución de ácido sulfúrico y sulfato sódico, y una boca de salida 18 para el producto anódico gaseoso, oxígeno. El compartimiento anódico 15 se separa del compartimiento cen-

30.



- tral por medio de un diafragma resistente al ácido, hidráulicamente permeable pero no de una forma selectiva
19. El compartimiento central 20 contiene una boca de admisión 21 a través de la cual se introduce la solución de sulfato sódico. El compartimiento catódico 22 se separa del compartimiento central 20 por medio de una membrana de intercambio catiónico 23 permeable a los cationes de una forma selectiva. El compartimiento catiónico 22 está provisto de un cátodo 24 y una boca de admisión
5. 25 a través de la cual se añade una parte de la solución de sulfato sódico. En lugar de sulfato sódico se puede emplear agua sóloamente. No obstante para evitar la dilución de las soluciones en circulación, es más preferible emplear sulfato sódico. Resultará evidente que, si
10. se añade sulfato sódico al compartimiento catódico, el hidróxido sódico que se recoge se mezcla con una solución de sulfato sódico. Una boca de salida en el compartimiento catódico sirve para extraer el producto efluente catódico, hidróxido sódico 26. Otra boca de salida 27 que se
15. encuentra en la parte superior del compartimiento catódico 22 sirve como tubería de salida para extraer el producto catódico gaseoso, hidrógeno.
- 20.

- En la operación de este proceso electrolítico, se introduce una solución concentrada de sulfato sódico en
25. la célula a través de la boca de admisión 21 a una velocidad y presión suficientemente elevadas para que el paso de dicho sulfato sódico a través del diafragma poroso se efectúe a una velocidad suficientemente rápida para reducir la migración de iones de hidrógeno desde el ánodo hacia el cátodo.
- 30.

389352

- 25 -



- Simultáneamente se introduce solución de sulfato sódico o agua en el compartimiento catódico a una velocidad correspondiente a la concentración de hidróxido sódico deseado en el producto efluente del cátodo, y se induce una corriente eléctrica continua sobre la célula.
5. Los componentes catiónicos, por ejemplo iones de sodio, pasan a través de la membrana de intercambio catiónico al compartimiento catódico donde la combinación con iones hidroxílicos producidos en el cátodo por la electrolisis del agua produce la formación de hidróxido sódico que se puede extraer después del compartimiento catódico. El sulfato sódico en el compartimiento central, que se ha agotado ahora parcialmente de sus iones sódicos, pasa a través del diafragma al compartimiento anódico donde la combinación de los aniones de sulfato con iones de hidrógeno producidos por electrolisis del agua en el ánodo, proporciona ácido sulfúrico que se extrae junto con sulfato sódico sin reaccionar por la boca de salida disponible. En general, la solución de ácido sulfúrico contendrá aproximadamente concentraciones iguales de ácido sulfúrico y sulfato sódico.
- 10.
- 15.
- 20.

- Las materias reactivas necesarias para las primeras etapas del proceso de elaboración se regeneran ahora y se pueden llevar por medio de conductos a los lugares apropiados en el proceso cíclico. Por ejemplo, el hidróxido sódico, que puede contener algo de sulfato sódico, se traslada a la unidad de absorción de gas ácido para tratamiento adicional del gas ácido de alimentación. La solución de ácido sulfúrico que contiene sulfato sódico se devuelve mezclándola con el líquido procedente del ab-
- 25.
- 30.



sorbedor, y reaccionando con el mismo, cuyo líquido se ha tratado para eliminar impurezas orgánicas. Se puede devolver directamente a la cámara de reacción o bien se puede poner en línea con el líquido efluente y llevarse la mezcla ulteriores a la cámara de reacción.


5. El invento en sus aspectos más generales no queda limitado a las etapas, métodos, composiciones y perfeccionamientos específicos descritos e ilustrados en la presente memoria, sino que se pueden efectuar cambios y modificaciones dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas sin desviarse de los principios del invento.

- N O T A -

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacer se constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos Solicitudes de Patente, presentada en Norteamérica, con fechas y bajo los números siguientes: 20/3/1970, nº 21.383, y, 18/1/1971, nº 107.056, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO CICLICO Y APARATO PARA RECUPERAR GASES ACIDOS DE CORRIENTES DE HIDROCARBUROS; caracterizándose por lo siguiente:

20. 1ª.- Procedimiento cíclico para recuperar gases ácidos de corrientes de hidrocarburos, especialmente dióxido de carbono y/o sulfuro de hidrógeno en un gas, con regeneración simultánea de materias reactivas, caracteri-

25. 30.



389352



- zado porque comprende: (a) hacer pasar dicho gas a través de una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino; (b) hacer reaccionar el líquido efluente resultante con ácido sulfúrico acuoso o una mezcla acuosa que contiene ácido sulfúrico y el sulfato de metal alcalino correspondiente en una cantidad suficiente para liberar gases ácidos consistentes esencialmente en sulfuro de hidrógeno y/o dióxido de carbono; (c) eliminar dichos gases ácidos por una operación de separación por destilación; y (d) someter la solución acuosa resultante de sulfato de metal alcalino a un proceso electrolítico mediante el cual se recoge en el ánodo ácido sulfúrico acuoso o una mezcla acuosa de ácido sulfúrico y sulfato de metal alcalino, que se recicla para utilizarse en la citada etapa de reacción, y el hidróxido de metal alcalino acuoso que se forma en el cátodo se recicla para utilizarse en la etapa de tratamiento con hidróxido de metal alcalino.
- 5.
- 10.
- 15.

20. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha solución de hidróxido de metal alcalino es hidróxido sódico acuoso.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicha solución de hidróxido sódico acuoso contiene sulfato sódico.

25. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se añade al compartimiento catódico comprendido en el proceso electrolítico sulfato sódico acuoso en cantidad suficiente para mantener la membrana electrolítica exenta de sólidos.

30. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho gas procede de la termofracciona-

389352



oión catalítica de un hidrocarburo, o esta compuesto de hidrocarburos de origen natural.

5. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho líquido efluente contiene una pe queña cantidad de hidróxido sódico.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho líquido efluente procedente del tratamiento con hidróxido sódico contiene disulfuro sódico y/o bicarbonato sódico.

10. 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque antes de la etapa de reacción, el efluen te líquido se somete a un tratamiento para eliminar del mis mo prácticamente todas las impurezas orgánicas.

15. 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque dicho tratamiento se efectúa extractando el líquido efluente con un disolvente orgánico, prácticamente hidróinmiscibles.

20. 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque dicho tratamiento se efectúa poniendo en contacto dicho líquido efluente con un adsorbente.

11ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el sulfato sódico acuoso procedente de la operación de separación por destilación se filtra antes de someterse al proceso electrolítico.

25. 12ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho proceso electrolítico se lleva a cabo en una célula electrolítica capaz de convertir sales de metal alcalino solubles en sus hidróxidos y ácidos de me tal alcalino correspondientes.

30. 13ª.- Procedimiento según la reivindicación 12, ca-

389352



caracterizado porque dicha sal soluble de metal alcalino es sulfato sódico, que se convierte en hidróxido sódico y ácido sulfúrico.


5. 14ª.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque dicha célula electrolítica es una célula de tres compartimientos que comprende un compartimiento catódico, un compartimiento central y un compartimiento anódico, estando separado el compartimiento catódico del compartimiento central por una membrana de intercambio de iones selectiva a los cationes y estando separado el compartimiento central del compartimiento anódico por un diafragma permeable al fluido.

10. 15ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque antes de la etapa de reacción, el líquido efluente procedente del tratamiento con hidróxido de sodio se deja sedimentar, después de lo cual la fase de hidrocarburo separada se separa de la fase acuosa.

15. 16ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el efluente procedente de la etapa de reacción se somete a un tratamiento de lavado con disolvente.

20. 17ª.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque el vapor desprendido de dicha etapa de lavado con disolvente se purga directamente a la operación de separación por destilación.

25. 18ª.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque la fase disolvente separada se somete a tratamiento para eliminar cualquier fase acuosa arrastrada, reciclándose dicha fase acuosa para un lavado adicional de 30. disolvente.



389352



- 19<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque una pequeña cantidad de ácido sulfúrico acuoso recogida del proceso electrolítico se añade al efluente acuoso antes del lavado con disolvente.
5. 20<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque en lugar de lavar el efluente con disolvente, dicho efluente se pone en contacto con un adsorbente.
10. 21<sup>a</sup>.- Aparato para la realización del procedimiento según las reivindicaciones 1 a 20 anteriores, caracterizado porque comprende: (a) una unidad de absorción de gas ácido que tiene un baño de hidróxido de metal alcalino acuoso; (b) medios para hacer reaccionar el líquido efluente procedente de la unidad de absorción de gas ácido; (c) 15. medios para separar por destilación los gases ácidos del líquido efluente reaccionado; y (d) una célula electrolítica para recibir el líquido reaccionado separado por destilación y convertir sales solubles de metal alcalino en los hidróxidos y ácidos de metal alcalino correspondientes.
20. 22<sup>a</sup>.- Aparato según la reivindicación 21, caracterizado porque dicha unidad de absorción de gas ácido se construye de forma que permita el contacto de dicho gas prácticamente en contracorriente con dicho baño de hidróxido sódico acuoso.
25. 23<sup>a</sup>.- Aparato según la reivindicación 21, caracterizado porque comprende además medios para eliminar prácticamente todas las impurezas orgánicas del líquido efluente que sale de la unidad de absorción de gas ácido.
30. 24<sup>a</sup>.- Aparato según la reivindicación 21, caracterizado porque comprende además medios para filtrar el li

389352



quido reaccionado separado por destilación antes de que penetre en la célula electrolítica.

5. 25ª.- Aparato según la reivindicación 21, caracterizado porque dicha célula electrolítica es una célula de tres compartimientos que comprende un compartimiento catódico, un compartimiento central y un compartimiento anódico, estando separado el compartimiento catódico del compartimiento central por una membrana de intercambio iónico selectiva a los cationes y estando separado el compartimiento central del compartimiento anódico por un diafragma permeable.

10. 26ª.- Aparato según la reivindicación 21, caracterizado porque comprende además medios para extraer la fase de hidrocarburo separada que resulta al sedimentar el líquido efluente procedente de la unidad de absorción de gas ácido.

27ª.- Aparato según la reivindicación 21, caracterizado porque comprende además medios para lavar con disolvente el efluente procedente del reactor.

20. 28ª.- Aparato según la reivindicación 27, caracterizado porque comprende además medios para tratar la fase disolvente separada procedente de dicha etapa de lavado con disolvente con el fin de eliminar cualquier fase acuosa arrastrada.

25. 29ª.- Aparato según la reivindicación 27, caracterizado porque comprende además medios para purgar vapores desprendidos de dicha etapa de lavado con disolvente directamente al separador por destilación.

30. 30ª.- Aparato según las reivindicaciones anteriores para separar gases ácidos, como son el sulfuro de hidró



389352

- geno y el dióxido de carbono, de un gas, con regeneración simultanea de materias reactivas, caracterizado porque comprende: (a) una unidad de absorción de gas ácido que tiene un baño de hidróxido sódico acuoso; (b) medios para extraer la fase de hidrocarburo separada que se produce al sedimentar el líquido efluente acuoso procedente de la unidad de absorción de gas ácido; (c) medios para hacer reaccionar el líquido efluente procedente de la unidad de absorción de gas ácido; (d) medios para lavar con disolvente el efluente procedente del reactor; (e) medios para separar por destilación los gases ácidos del líquido de efluente lavado con disolvente; y (f) una célula electrolítica para recibir el líquido reaccionado separado por destilación para convertir sales solubles de metal alcalino en los hidróxidos y ácidos de metal alcalino correspondientes.
- 5.
  - 10.
  - 15.

31ª.- Procedimiento cíclico y aparato para recuperar gases ácidos de corriente de hidrocarburos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

- 20. Esta Memoria consta de treinta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 JUN. 1973

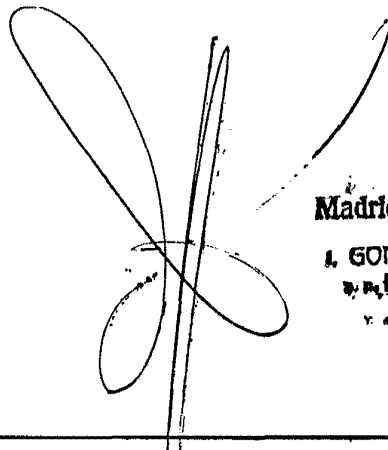
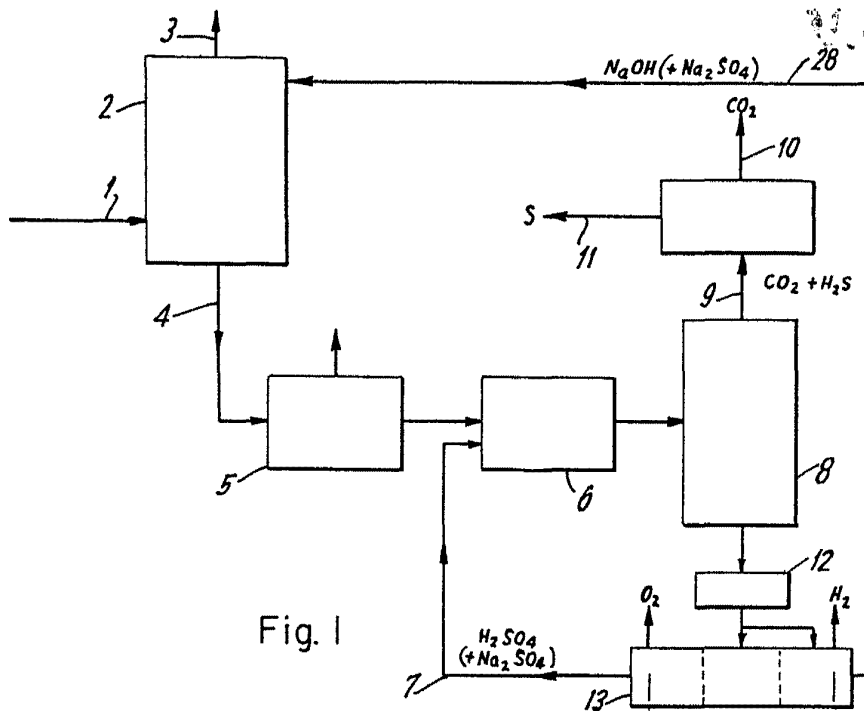
STONE & WEBSTER ENGINEERING CORPORATION.

E. GOMEZ ACEBO Y MODET  
P R Firmado: J. Suarez Diaz

389352



ESCALA  
VARIABLE



- 1 JUL 1971

Madrid

A. GOMEZ ACEBO Y MODEY

Procurador F. Hernández

389352

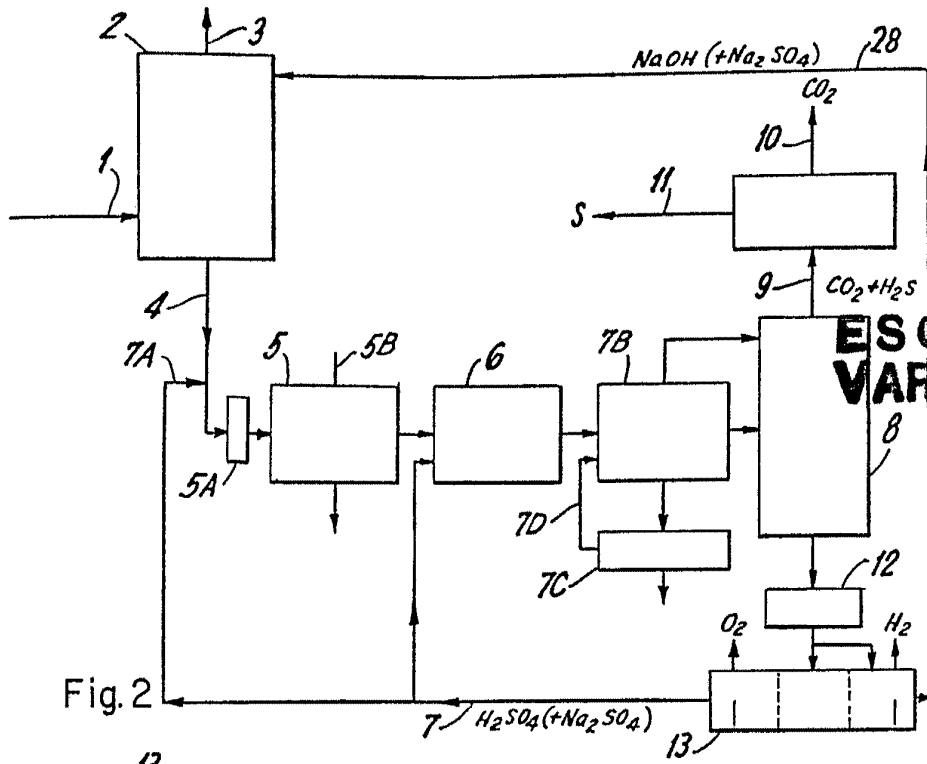


Fig. 2

ESCALA VARIABLE

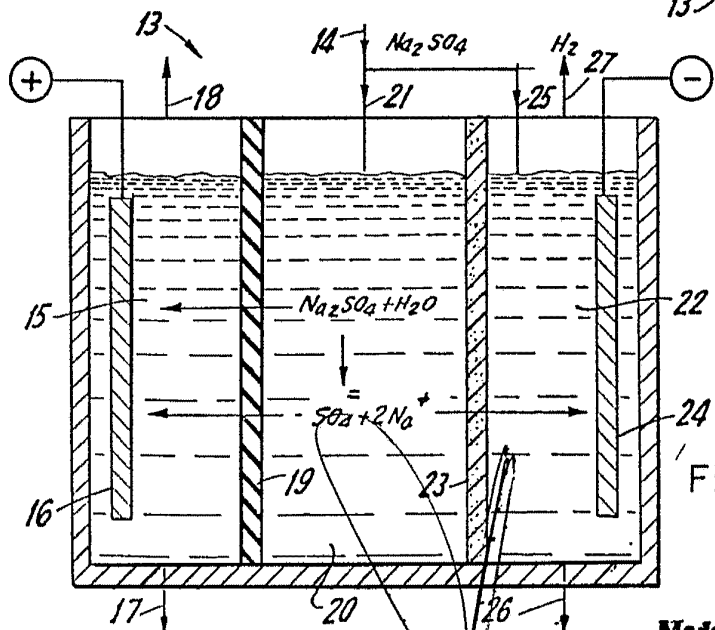


Fig. 3

Madrid - 1 JUL. 1971

L. GOMEZ ACEBO Y MODEY  
 In. de Firmador: F. Hernández Ruiz

