

417310

P.- 55.160

7117-Spain



417310

FC. 1-7-75

Int. Cl.²: B01F/C10C

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de SAN DIEGO GAS & ELECTRIC CO. y DUAL FUEL SYSTEMS, INC.

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 101 Ash Street, San Diego, California 92112
y 810 South Flower Street, Los Angeles, California 90017,
respectivamente, ambos en Estados Unidos de América.

por: "UN METODO DE ODORIZAR GAS NATURAL LICUADO"

(Clase Internacional C09k, F17c)

26.9.73.

417310



Antecedentes de la Invención

5 La presente invención se refiere a la odorización de gas natural en general y, de un modo más particular, a la odorización de gas natural en su forma líquida.

10 El almacenamiento de gas natural en su forma líquida está haciéndose cada vez más corriente. Típicamente, el gas natural licuado se extrae de un recipiente de almacenamiento de gas natural licuado y se vaporiza fuera del recipiente antes de ser utilizado. Evidentemente, al menos el gas natural vaporizado debería odorizarse para fines de detección de fugas.

15 Se sabe desde hace mucho tiempo que el etil-mercaptano y el metil-mercaptano son odorantes efectivos para el gas natural. Sólo es necesaria una cantidad muy pequeña de mercaptano para odorizar eficazmente el gas natural. Por ejemplo, en el caso del metil-mercaptano son suficientes de 1,37 a 2,29 miligramos por metro cúbico normal de gas natural para advertir la existencia de fugas de gas natural. Sin embargo, el odorante es extremadamente picante y desagradable en concentraciones superiores a las requeridas para que se advierta la existencia de fugas de gas.

25 Por consiguiente, es sumamente deseable utilizar sólo tanta cantidad del mercaptano como sea precisa para

417310



advertir de la presencia de una cantidad excesiva de gas, y evitar ciertamente una odorización en exceso.

5 Tanto el etil-mercaptano como el metil-mercaptano no se solidifican a una temperatura que es bastante más alta que el punto de ebullición del gas natural licuado. Esto ha constituido un problema en la odorización del gas natural licuado.

10 El problema estriba en que el mercaptano solidificado no se disuelve con suficiente rapidez para odorizar eficazmente el gas natural licuado. En consecuencia, ha sido difícil en el pasado odorizar eficazmente el gas natural licuado.

15 Con la demanda creciente de gas natural licuado almacenado, por ejemplo, en vehículos de motor alimentados con gas natural licuado, el problema de la odorización eficaz del gas natural licuado se ha hecho acuciante.

Resumen de la Invención

20 La presente invención proporciona un método para odorizar gas natural licuado de tal modo que los mercaptanos puedan ser utilizados como odorantes sin que importe la velocidad de disolución del mercaptano en el líquido.

25 La invención considera el mezclado de un odorante seleccionado de la clase de odorantes constituidos

417310



5 por etil-mercaptano y metil-mercaptano con un diluyente y la introducción subsiguiente de la mezcla resultante en el gas natural licuado. Se prefiere que el diluyente tenga un punto de solidificación inferior al punto de ebullición del gas natural licuado. Un diluyente preferido es propano líquido, el cual se solidifica a aproximadamente -184°C . En un caso, no obstante, un diluyente constituido por metano a presión elevada demostró ser eficaz con etil-mercaptano en la odorización de gas natural licuado.

10 Se prefiere también introducir la mezcla diluyente-mercaptano en el gas natural licuado de tal manera que se efectúa una dispersión rápida del mercaptano por toda la masa del gas natural licuado. Esto se puede hacer utilizando un diluyente gaseoso, tal como metano, a presión, o puede hacerse por agitación del gas natural licuado durante la introducción de la mezcla diluyente-mercaptano. Como un ejemplo del grado de agitación eficaz para dispersar con rapidez el mercaptano, puede conseguirse suficiente agitación en el procedimiento de carga del gas natural licuado en el recipiente en el que ha de efectuarse la odorización.

20 Se ha encontrado que una concentración de aproximadamente 10% en volumen de etil-mercaptano en diluyente de propano es suficiente para odorizar eficazmente el gas

417310



natural licuado en todo el intervalo líquido-vapor de éste último en un recipiente. Evidentemente, concentraciones menores serían también eficaces. Referido a una base molar, la concentración de 10% en volumen equivale aproximadamente a una parte de odorante de etil-mercaptano por cada nueve partes de diluyente de propano. Sin embargo, el método ha sido eficaz a concentraciones más bajas.

Estas y otras características, aspectos y ventajas de la presente invención, resultarán más evidentes a partir de la descripción que sigue, de las reivindicaciones adjuntas, y de los dibujos asimismo adjuntos.

Breve Descripción de las Figuras

La figura 1 ilustra esquemáticamente un método aceptable de introducción de la mezcla odorante-diluyente en un gas natural licuado contenido en un recipiente;

la figura 2 ilustra esquemáticamente otro método para introducir la mezcla odorante-diluyente en gas natural licuado en un recipiente;

la figura 3 ilustra todavía otro método que es adecuado para la odorización de gas natural licuado pero similar al ilustrado en las dos primeras figuras; y

la figura 4 ilustra en forma gráfica el descenso del punto de solidificación (en °C) tanto del etil-mercaptano (—.—.—) como del metil-mercaptano (-----) a medida que disminuye el porcentaje en moles en el diluyen

417310



te preferido de propano.

Descripción de las Realizaciones Preferidas

5 La presente invención considera en general el
mezclado de un odorante seleccionado de la clase consti-
tuida por etil-mercaptano y metil-mercaptano con un dilu-
yente.

10 El odorante preferido es etil-mercaptano debi-
do al olor extremadamente desagradable asociado con el me-
til-mercaptano. El mercaptano, en cualquier caso, se mez-
cla con un diluyente y se incorpora después al gas natu-
ral licuado.

15 La cantidad de odorante requerida típicamente
no es mayor de aproximadamente 1,37 a 2,29 miligramos por
metro cúbico de gas a temperatura y presión normales. Si
se desea una odorización efectiva del vapor existente so-
bre el gas natural licuado, será suficiente añadir al lí-
quido de 13,73 a 22,88 miligramos de odorante por metro
cúbico normal.

20 Se ha encontrado que da un resultado satisfacto-
rio aproximadamente una parte de odorante de etil-mercap-
tano para aproximadamente nueve partes de diluyente de pro-
pano sobre una base de porcentajes en volumen. Se espera
que podrían utilizarse mayores concentraciones de etil-mer-
25 captano en propano. Evidentemente, sin embargo, son satis-

417310

=4 OCT. 1973



factorias concentraciones más bajas del odorante de etil-
-mercaptano en el diluyente de propano.

5 No se conocen con certeza las razones de que el
diluyente sea eficaz en lo que respecta a la introducción
de odorantes de mercaptano en el gas natural licuado. Se
supone que el diluyente hace descender el punto de solidi-
ficación del mercaptano de tal modo que es solidificada
por el gas natural licuado una menor cantidad del mercap-
tano.

10 Si el mecanismo es una depresión del punto de
solidificación del mercaptano, no se presenta en absolu-
to el problema de solidificación del mercaptano debido a
la baja temperatura del gas natural licuado si el etil-mer-
captano se mezcla con propano en concentraciones inferio-
15 res a aproximadamente 5,7 por ciento en moles de etil-mer-
captano en propano, como se muestra en la figura 4. Este
porcentaje en moles de etil-mercaptano en propano no acu-
sa indicio alguno de solidificación del etil-mercaptano
a la temperatura de $-161,7^{\circ}\text{C}$ considerada típicamente como
20 punto de ebullición del gas natural licuado.

En el caso del metil-mercaptano, el porcentaje
en moles es inferior. Para el metil-mercaptano, la figu-
ra 4 indica que aproximadamente 0,3 por ciento en moles
de metil-mercaptano en propano no dará lugar a precipita-
25 do alguno de metil-mercaptano. Esta concentración es muy

417310



superior a la que se necesita para servir como advertencia.

5 Si por alguna razón se requiere una concentración mayor de mercaptano en el diluyente, es sumamente deseable incorporar la mezcla diluyente-mercaptano al gas natural licuado y dispersarla lo más rápidamente que sea posible.

10 Teniendo presentes estas consideraciones, se vuelve de nuevo en esta descripción a las figuras. Las figuras, incidentalmente, ilustran simplemente métodos típicos de odorización de gas natural licuado.

15 Con referencia a la figura 1, una botella de gas 10 para almacenamiento de metano puesto bajo presión y odorante se encuentra en comunicación en serie a través de una tubería 12 con un recipiente 14 de almacenamiento de gas natural licuado. El nivel del gas natural licuado se muestra mediante una línea imaginaria horizontal 16. La tubería 12 se prolonga por debajo de la superficie del nivel del gas natural licuado para el mezclado efectivo de la mezcla diluyente-mercaptano en el líquido. Un indicador de presión 18 se halla situado en la tubería 12 para comprobar la presión. En dicha tubería existe también una válvula 20 de regulación del flujo para controlar y reducir el paso de metano y mercaptano al gas natural licuado contenido en el recipiente de almacenamiento. En es-

20

25

417310



5 te caso específico. el diluyente es metano a alta presión,
gaseoso, y el odorante es etil-mercaptano. La mezcla de
diluyente y mercaptano se inyecta en el recipiente de gas
natural licuado. Simplemente se hace borbotear a través
del líquido. La cantidad de odorante incorporada en el
gas natural licuado puede comprobarse fácilmente si se
conoce la concentración de odorante en la botella de gas
10 y estableciendo una correlación con la caída de presión
registrada en el indicador 18.

10 Pasando a la figura 2, se ilustra un método li-
geramente diferente de odorización de gas natural licua-
do. En esta figura, una botella de gas 22 a presión ele-
vada para gas natural se halla conectada en serie a tra-
vés de una tubería 23 con un depósito 24 de mezcla odoran-
15 te-diluyente y con un depósito 26 de purga de diluyente
exento de odorante. El depósito de mezcla odorante-dilu-
yente y el depósito de purga de diluyente exento de odo-
rante se encuentran dispuestos en paralelo entre sí en el
circuito. Válvulas de apertura y cierre 28 y 30 se hallan
20 dispuestas a la entrada y a la salida del depósito de
mezcla odorante-diluyente. Análogamente, válvulas 32 y 34
de apertura y cierre se hallan dispuestas a la entrada y
a la salida del depósito de purga de diluyente exento de
odorante. Aguas arriba del depósito en serie entre los de-
25 pósitos y la botella de gas a alta presión existe una vál-

417310



vula de cierre 36, un regulador de control de presión 38
y un indicador de presión 40. Aguas abajo de los depósi-
tos 24 y 26 existe un rotámetro 42 para medida del flu-
jo, el cual se halla en serie con una válvula de reten-
5 ción 44 y una válvula de control de flujo 46. La tubería
48, en la cual están dispuestos el rotámetro 42, la vál-
vula de retención 44 y la válvula 46 de control del flu-
jo, conduce al recipiente 50 de almacenamiento del gas
natural licuado y, como antes, termina cerca del fondo del
10 depósito para el borboteo de la mezcla diluyente-odorante
en el depósito. En este caso, el diluyente es propano lí-
quido, y su nivel se representa por la línea imaginaria
horizontal en 52.

El gas embotellado a alta presión procedente de
15 la botella 22 proporciona la presión de inyección, la cual
es controlada por el regulador 38, para inyectar una mez-
cla propano/etil-mercaptano procedente del depósito 24
en el gas natural licuado contenido en el depósito 50. Aguas
abajo del depósito de mezcla odorante-diluyente, el rotá-
20 metro 42 permite leer la cantidad de mezcla que pasa por
la tubería 48, cantidad que es controlada por estrangula-
ción mediante la válvula 46 de control del flujo. Cuando
se ha introducido la cantidad apropiada de odorante en
el gas natural licuado contenido en el depósito de almace-
25 namiento del gas natural, se aísla del circuito el depósi-

417310



to de mezcla odorante-diluyente. Se aísla asimismo del circuito la botella de gas a alta presión. A continuación, se pone en comunicación con el circuito el depósito de diluyente exento de odorante para purgar la tubería del odorante.

5 Esta característica es ventajosa cuando el recipiente de almacenamiento del gas natural licuado se retira del punto de carga. Debe apreciarse que la concentración de odorante en el diluyente antes de mezclarse éste con el gas natural licuado es muy alta y, como consecuencia de ello, el nivel de
10 olor será muy alto.

Pasando a la figura 3, se ilustra otro método para la odorización del gas natural licuado. Esta figura muestra un depósito 54 de almacenamiento de diluyente en serie con una bomba de dosificación 56 a través de una tubería 58.
15 La tubería 58 está conectada a una tubería 59 que se extiende entre una instalación 60 de producción de gas natural licuado y una instalación 62 de almacenamiento de gas natural licuado. Por medio de una tubería 63, un depósito 64 de almacenamiento de odorante se halla conectado en paralelo con el
20 depósito 54 de almacenamiento de diluyente. Una bomba 66 de dosificación o de medición situada en la tubería 63 sirve para introducir cantidades medidas de odorante en la tubería 58 para su mezclado con el diluyente procedente del depósito de almacenamiento 54. La mezcla resultante pasa a la tubería
25 59 de gas natural licuado entre el recipiente 62 de almacena

27.9.73.

417310



miento del gas natural licuado y la instalación de producción 60. Un medidor 68 situado en la tubería 59 mide el caudal que circula desde la instalación de producción 60 al recipiente de almacenamiento 62.

5

REIVINDICACIONES

=====

10 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Un método de odorizar gas natural licuado que comprende las etapas de (a) formar una mezcla de un odorante seleccionado de la clase de odorantes para gas natural licuado que tienen una temperatura de solidificación superior a la temperatura de ebullición del gas natural licuado, tal como etil-mercaptano y metil-mercaptano; en un diluyente que tiene un punto de solidificación inferior al punto de ebullición del gas natural licuado; y (b) introducir la mezcla en una cantidad eficaz como odorante en el gas natural licuado.

20 2ª.- El método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que el diluyente es propano líquido.

25 3ª.- El método de acuerdo con la reivindicación 2ª,

27.9.73.

417310



en el que el odorante es etil-mercaptano y la mezcla incluye hasta aproximadamente quince por ciento en volumen de etil-mercaptano.

5 4ª.- El método de acuerdo con la reivindicación 2ª, en el que la etapa de introducción incluye hacer pasar la mezcla procedente del almacenamiento hasta el gas natural licuado con gas natural gaseoso a presión.

10 5ª.- El método de acuerdo con la reivindicación 4ª, en el que el gas natural licuado se carga en un recipiente durante la introducción de la mezcla.

15 6ª.- El método de acuerdo con la reivindicación 5ª, en el que la mezcla se halla en un recipiente de almacenamiento antes de su introducción en el recipiente del gas natural licuado, la mezcla se introduce en el recipiente del gas natural licuado a través de al menos una tubería, y la tubería se purga con gas natural descargado en el recipiente de gas natural licuado después de efectuar la purga.

7ª.- El método de acuerdo con la reivindicación 2ª, en el que el diluyente es gas metano.

20 8ª.- El método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que el diluyente tiene un punto de solidificación inferior al punto de ebullición del gas natural.

25 9ª.- El método de acuerdo con la reivindicación 8ª, en el que el diluyente y el odorante se mezclan con suficiente diluyente para impedir cualquier precipitación sustancial

27.9.73.

417310

-4 Uci.



de odorante después de la introducción de la mezcla en el gas natural licuado.

10ª.- Un método de odorizar gas natural licuado.

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

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

10

Madrid, 24 OCT. 1973

P.A.

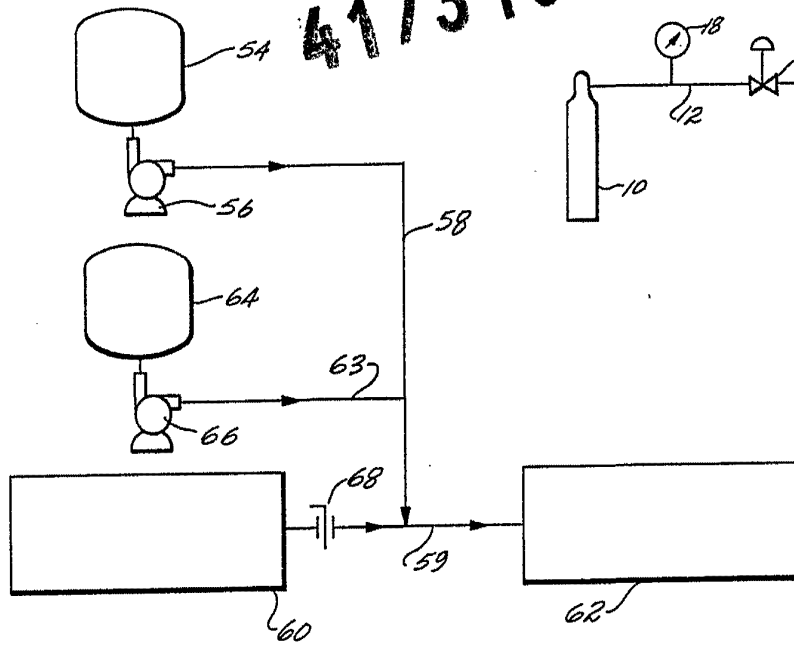
Arturo
PEREZ

27.9.73
MJP/.

[Handwritten signature]



FIG. 3



417310

FIG. 1

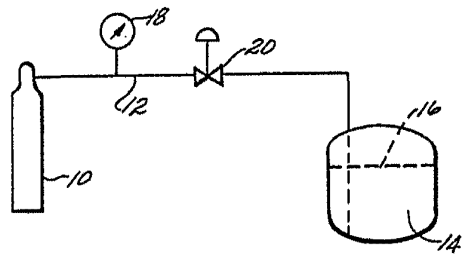


FIG. 4

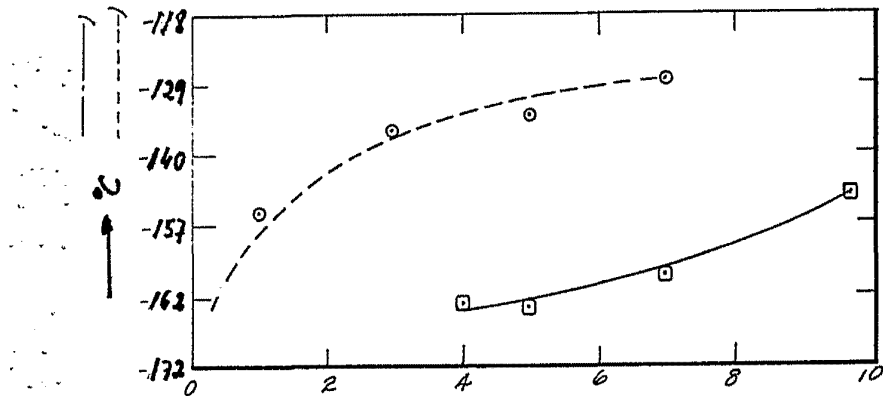
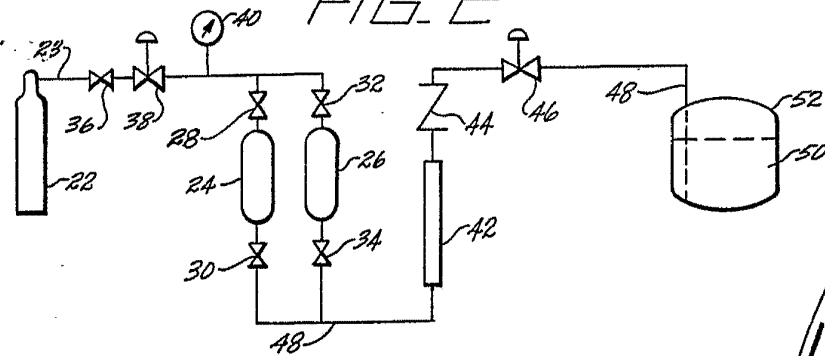


FIG. 2



ALBERT J. SIZEMORE
Per FIG. 2