



452507

10 ES	11 NUMERO	10 A1
21		
22	FECHA DE PRESENTACION	
	19 OCT. 1976	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
75 32154.	21 Octubre 1.975.	Francia.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COIB	
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO DE ENRIQUECIMIENTO EN SULFURO DE HIDROGENO DE LOS GASES ACIDOS.		
71 SOLICITANTE (S)		
SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE (PRODUCTION).		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Tour Aquitaine, 92400 COURBEVOIE, Francia.		
72 INVENTOR (ES)		
Claude BLANC, Claude CAMBU, Guy DEMARAIS, Henri GALY.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ - ACEBO.		

La presente invención se refiere a un procedimiento de enriquecimiento en sulfuro de hidrógeno de los gases ácidos que contienen H_2S , CO_2 y una proporción de hidrocarburos inferior al 5%.

5 Se conocen varios procedimientos en los que se efectúa un lavado a contra-corriente de los gases ácidos con ayuda de una solución acuosa de amina. Estos procedimientos se agrupan en dos categorías que se refieren una de ellas a la desulfuración del gas bruto y la otra al tratamiento de gases de desecho de fábrica de azufre.

10 En materia de desulfuración del gas bruto, ha sido propuesto procedimientos selectivos que utilizan ya sea la trietanolamina (TEA) o bien la metildietanolamina (MDEA), en particular H.D. FRAZIER y Al en Industrial and Engineering Chemistry 15 1950 volumen 42 nº 11 página 2288; A.L. KOHL en Petroleum Processing Enero 1951 página 26 y H.W. WAIN WRIGHT y Al - Bureau of Mines nº 4891 Octubre 1952.

20 En estos procedimientos, se lava el gas bruto con soluciones acuosas de amina de modo que solo el sulfuro de hidrógeno sea retenido por las aminas. A pesar de su interés, estos procedimientos tropiezan con dos inconvenientes. En primer lugar, al buscar una desulfuración muy pulcra, -no debiendo retener el gas depurado mas que algunas decenas de partes por millón de productos azufrados para responder a las exigencias de los 25 utilizadores de gas-, los autores anteriores preconizan caudales de disolvente muy importantes, lo que afecta directamente al costo de los procedimientos. En segundo lugar, en estos diferentes procedimientos aplicados al gas bruto, el gas combustible de sulfurado está destinado a utilizadores que no toleran la 30 presencia de CO_2 , siendo por tanto preciso hacer seguir la uni-

dad de desulfuración selectiva de una instalación de extracción del CO_2 .

En materia de tratamiento de los gases de desecho de fábrica de azufre se conoce el procedimiento SHELL, Patente USA nº 3.266.866 del 16 de Agosto de 1.966, patente francesa nº 2.101.648 del 13 de Julio de 1.971 y patente belga de perfeccionamiento nº 810.826 del 12 de Agosto de 1.974. En este procedimiento se hidrogena en primer lugar todos los compuestos azufrados procedentes de la fábrica de azufre en sulfuro de hidrógeno, se separa el sulfuro de hidrógeno de los otros gases (CO_2 , H_2 , H_2O) por un lavado selectivo con una amina tal como la diisopropanolamina (DIPA), la trietanolamina (TEA), o la metildietanolamina, y a continuación, se reenvía el sulfuro de hidrógeno recogido a la entrada de la fábrica de azufre.

El procedimiento SHELL se aplica a las instalaciones que tratan los gases de desecho de fábrica de azufre, y no puede aportar solución a los problemas planteados por la presencia de CO_2 a la entrada de las fábricas de azufre o de las instalaciones que utilizan el sulfuro de hidrógeno, como tal.

Cualquiera que sea la forma de tratamiento o de utilización del sulfuro de hidrógeno, la presencia de CO_2 en el gas ácido que lo contiene engendra inconvenientes importantes:

- en los dos casos, esta presencia de CO_2 obliga a sobredimensionar las instalaciones multiplicando las dimensiones por un factor que puede ser muy importante,

- en el caso en que el sulfuro de hidrógeno se convierta en azufre por medio de la reacción de Claus, se sabe que el CO_2 es responsable, por diversos mecanismos, de una pérdida de rendimiento en azufre comprendida entre el 1 y 3% absolutos, como se expone en la solicitud de patente francesa nº 74.24175

depositada por SNPA el 11 de Julio de 1.974.

La presente invención permite evitar estos inconvenientes proponiendo tratar el gas ácido procedente de la instalación de desulfuración con ayuda de un disolvente que en
5 las condiciones del tratamiento retiene selectivamente el sulfuro de hidrógeno y después de la regeneración proporciona un gas rico en sulfuro de hidrógeno a una fábrica de azufre o a cualquier otra instalación que utilice el sulfuro de hidrógeno.

El procedimiento según la invención de enriquecimiento
10 to de los gases ácidos que contienen sulfuro de hidrógeno, CO_2 y una proporción de hidrocarburos inferior al 5%, en el que se lava los gases a contra-corriente con una solución acuosa de metildietanolamina, denominada en resumen MDEA, y se regenera la solución de MDEA, cargada de gas ácido, por arrastre al vapor
15 de agua, se caracteriza porque se disminuye la proporción del gas ácido en CO_2 por debajo del 10%, conteniendo el CO_2 extraído menos del 2% de sulfuro de hidrógeno, procediendo a una pluralidad de lavados sucesivos con ayuda de la solución de MDEA, teniendo la solución una concentración en MDEA comprendida entre
20 2N y 4N y estando comprendida la relación (s/c) del caudal másico de solución de MDEA al caudal másico de gas ácido, entre 4 y 15, porque se hace conducir el gas ácido al primer contacto del primer lavado con la solución de MDEA con una velocidad comprendida entre 1 y 25 metros por segundo, porque se lavan los
25 gases a temperaturas comprendidas entre 20°C y 60°C, y porque la regeneración es conducida de modo que subsista a lo sumo 1 gramo de sulfuro de hidrógeno por litro en la solución regenerada.

En una forma de realización preferida, la concentración en MDEA en la solución acuosa está comprendida entre 2,7 N
30 y 3,3 N.

La MDEA es la amina mejor adaptada para este procedimiento; en primer lugar forma parte de la categoría de las aminas terciarias que con el CO_2 da carbonatos y bicarbonatos con velocidades de reacción muy pequeñas cuando las aminas primarias y secundarias dan además carbamatos cuya velocidad de formación es mas elevada que para los carbonatos y los bicarbonatos, y por otro lado la MDEA es soluble en agua a causa de sus dos funciones alcohólicas. Esta propiedad es indispensable puesto que los productos de las reacciones entre las aminas terciarias y el sulfuro de hidrógeno y el CO_2 son sólidos, pero solubles en agua, permitiendo esta propiedad de solubilidad en agua común entre las aminas terciarias y los productos de reacción con sulfuro de hidrógeno y CO_2 , permanecer en fase líquida.

La MDEA representa el mejor compromiso para satisfacer varias limitaciones que presentan efectos divergentes en la conducción de la reacción. Para un caudal dado de gas ácido, contra mas pesada sea la amina utilizada, presentando por ende un coeficiente de viscosidad mas elevado, mas elevado debe ser el caudal de disolvente. Sin embargo, no se pueden elegir aminas demasiado ligeras puesto que presentan tensiones de vapor elevadas, lo que conduciría a pérdidas de disolvente por arrastre.

En la elección de una fórmula de amina, es importante igualmente retener los grupos laterales en función de su aptitud para permitir a la amina ionizarse.

Es conocido que las aminas reaccionan de forma reversible con H_2S y CO_2 y el procedimiento según la invención está basado en esta propiedad; sin embargo trabajos de laboratorio han demostrado que existe además de estas reacciones reversibles, reacciones irreversibles entre H_2S y CO_2 y las aminas. La experiencia muestra que estas últimas reacciones tienen rendimientos

máximos limitados, al mismo tiempo que son rápidamente alcanzados. Se estima que la presencia de los productos de estas reacciones irreversibles constituye un factor importante del envejecimiento de la amina y se comprueba que se puede limitar las consecuencias del envejecimiento aumentando el caudal de la solución acuosa de amina, y que, así, pueden mantenerse las características de los efluentes para un caudal dado de gas ácido.

Así pues se ha comprobado que a pesar del aumento de la relación s/c de la MDEA para hacer frente al envejecimiento, el procedimiento no deja de ser económicamente aceptable. No ocurre lo mismo con la TEA; en efecto, la TEA fresca requiere una relación s/c triple de la de la MDEA y cuando con esta amina se aumenta el valor de la relación s/c para hacer el envejecimiento técnicamente tolerable, los caudales son tales que el procedimiento ya no es económicamente explotable.

Para los gases ácidos que contienen menos del 30% de H_2S , la relación s/c de los caudales máxicos de la solución MDEA y del gas ácido, está comprendida entre 4 y 6 y la pluralidad de lavados está comprendida entre 2 y 3.

Para los gases ácidos que contienen entre el 30% y el 70% de H_2S , la relación de los caudales máxicos de la solución de MDEA y del gas ácido, está comprendida entre 5 y 12 y la pluralidad de lavados está comprendida entre 3 y 8.

Para los gases ácidos que contienen mas del 70% de H_2S , la relación de los caudales máxicos de la solución de MDEA y del gas ácido, está comprendida entre 12 y 15 y la pluralidad de lavados está comprendida entre 7 y 10.

La invención será mejor comprendida en la descripción dada a continuación de forma no limitativa con referencia a los esquemas que ilustran el procedimiento con ayuda de las figuras

siguientes, en las que:

La figura 1, muestra el procedimiento según la invención para la alimentación de una fábrica de azufre.

5 La figura 2, muestra el procedimiento según la invención para el suministro de gas ácido enriquecido en H_2S .

La figura 3, muestra el procedimiento de enriquecimiento en H_2S de los gases ácidos.

10 Con referencia a la figura 1, que muestra un esquema que ilustra el procedimiento según la invención, se ve en 1 una instalación de enriquecimiento de los gases ácidos que contienen H_2S , CO_2 y una proporción de hidrocarburos inferior al 5%, llegando los gases por un conducto 2 de una instalación de desulfuración 3 a su vez alimentada de gas bruto por el conducto 4 y que proporciona un gas desprovisto de CO_2 y H_2S por el conducto 5.

15 De la instalación 1 de enriquecimiento de gas ácido salen un conducto 6 para el gas ácido enriquecido y, un conducto 7 para el CO_2 . El conducto 6 conduce a una fábrica de azufre 8 de donde sale un conducto 9 que lleva los gases de desecho a una instalación 10 para el tratamiento de los gases de desecho. El

20 efluente de la instalación 10 es llevado por un conducto 11 a un incinerador 12, al que llega igualmente el conducto 7. El efluente del incinerador es llevado por un conducto 13 a una chimenea 14.

25 En la figura 2, que da un esquema que ilustra el mismo procedimiento según la invención, se ve en 1 la misma instalación de enriquecimiento de los gases ácidos, llegando los gases por un conducto 2 de una instalación de desulfuración 3 a su vez alimentada de gas bruto por el conducto 4 y que proporciona un

30 gas desprovisto de CO_2 y de H_2S por el conducto 5.

De la instalación 1 de enriquecimiento de gas ácido salen: un conducto 6 para el gas ácido enriquecido en H_2S proporcionado a una fábrica 15 que utiliza el gas tal cual y un conducto 7 para el CO_2 . El conducto 7 conduce a un incinerador 12 cuyo efluente es llevado por un conducto 13 a una chimenea 14.

El objeto principal de estas dos figuras es precisar la situación de la instalación 1 de enriquecimiento del gas ácido entre una instalación de desulfuración 3 y una instalación que utiliza el gas enriquecido en H_2S y que puede ser o bien una fábrica de azufre 8 en la figura 1 o bien una fábrica que utiliza H_2S en la figura 2.

La figura 3 da el esquema de una instalación de enriquecimiento tal como se indica en 1 en las figuras 1 y 2. Dicha instalación comprende una torre de absorción 16 en cuya parte inferior llega, por un conducto 2, el gas ácido a enriquecer y en el vértice de la cual desemboca un conducto 7 para la salida del CO_2 .

La torre de absorción 16 comprende en la parte superior una llegada 17 de solución acuosa de MDEA y en la parte inferior una salida 18 para un conducto 19 que conduce la solución acuosa de MDEA cargada en H_2S a la parte superior de una torre de regeneración 20. En la parte inferior de la torre de regeneración 20 se encuentra la salida de un conducto 22 que toma la solución acuosa de MDEA regenerada y que la conduce a la parte superior de la torre de absorción 16 a la llegada 17.

La torre de absorción 16 es de un modelo conocido de por sí, que puede ser una columna de llenado para pequeños caudales, pero que generalmente está constituida por una columna de platos que comprende tantos platos como lavados sucesivos es-

tén previstos. El número de platos es determinado según la concentración en H_2S del gas ácido a enriquecer, eligiéndose generalmente entre 2 y 10.

5 La torre de regeneración 10 de un modelo conocido de por sí comprende en su parte inferior un calderín integrado 23 para la vaporización del agua de la solución y un condensador 24 en la salida 25 del gas ácido enriquecido en H_2S que permite desproveerle del agua y reciclar el agua líquida por el conducto 26 mientras que el gas enriquecido en H_2S es evacuado por el
10 conducto 6.

El conducto 19 que lleva la solución de MDEA cargada en H_2S de la parte inferior de la torre de absorción 16 a la parte superior de la torre de regeneración 20 atraviesa un inter cambiador de calor 27, constituido por un recipiente puesto en
15 comunicación por medio del conducto 22, por una parte, con la parte inferior de la torre de regeneración y, por otra, con la parte superior de la torre de absorción.

La solución de MDEA cargada en H_2S que circula por el conducto 19 ha recibido en el intercambiador 27 una parte de las
20 calorías transportadas por la solución de MDEA regenerada, que circula por el conducto 22.

El procedimiento puesto en práctica por medio de un dispositivo tal como acaba de escribirse con ayuda del esquema representado en la figura 3, comprende dos etapas, un lavado a
25 contra-corriente en la torre de absorción y un arrastre al vapor de agua en la torre de regeneración.

El lavado a contra-corriente se efectúa a una temperatura comprendida entre 20 y 60°C. La concentración de la solución acuosa de MDEA está comprendida entre 2N y 4N y preferentemente
30 comprendida entre 2,7N y 3,3N.

La relación s/c de los caudales máxicos de la solución de MDEA y del gas ácido, se elige entre 4 y 15 según la concentración del gas ácido a enriquecer. Para los gases ácidos que contienen menos del 30% de H_2S , la relación s/c está comprendida entre 4 y 6, para los gases ácidos que contienen entre 30% y 70% de H_2S la relación s/c está comprendida entre 6 y 12, y para los gases ácidos que contienen mas del 70% de H_2S la relación s/c está comprendida entre 12 y 15.

Con tales condiciones de marcha, la mayor parte del CO_2 se encuentra en cabeza de columna, mientras que la casi totalidad del H_2S es absorbida por el disolvente.

El disolvente enriquecido en H_2S que es procedente de la columna de absorción es conducido al vértice de la torre de regeneración.

La regeneración por arrastre al vapor, a contra-corriente, se efectúa a una temperatura comprendida entre 100 y 130°C y preferentemente entre 110 y 125°C. El disolvente regenerado recogido en la parte inferior de la torre de regeneración, es llevado a la parte superior de la torre de absorción pasando por un intercambiador donde abandona una cierta cantidad de calor al disolvente enriquecido en H_2S que es llevado hacia la torre de regeneración.

El procedimiento de enriquecimiento de los gases ácidos, según la invención, conduce a llevar la proporción en H_2S de los gases ácidos a un mínimo del 90%. Para llegar a este resultado, un cierto porcentaje del CO_2 inicialmente presente en el gas ácido a tratar, denominado carga, debe retirarse, siendo designado este porcentaje de CO_2 por: grado de extracción del CO_2 .

El CO_2 desechado en cabeza del absorbedor debe presentar una pureza bastante elevada, por tanto contener un pequeño

porcentaje de H_2S a fin de no dejar manifestarse a este nivel una pérdida de producto, perjudicial para el rendimiento global de la instalación y que contribuye a la contaminación del medio circundante por el SO_2 .

5 En una instalación piloto en la que eran realizadas las condiciones de marcha óptimas del procedimiento según la invención y con una alimentación en gas ácido cuya composición es dada en la segunda columna del cuadro 1, se han observado los resultados llevados en las tercera y cuarta columnas del
10 mencionado cuadro.

CUADRO Nº 1

15	Composición del gas ácido	Grado de extracción en CO_2 (%)	$\frac{CO_2 \times 100}{CO_2 + H_2S}$ (salida torre de absorción)
Ejemplo 1	$H_2S = 80$ $CO_2 = 20$	56	98,04
20	$H_2S = 60$ $CO_2 = 40$	83	99,50
Ejemplo III	$H_2S = 40$ $CO_2 = 60$	92,70	99,80
25	$H_2S = 20$ $CO_2 = 80$	97,25	99,93
Ejemplo V	$H_2S = 05$ $CO_2 = 95$	99,40	99,99

30 Con gases que tienen la composición de los que han sido

tratados en los ejemplos II y III, han sido hechos experimentos sobre la importancia de la elección de la relación s/c, habiendo sido consignados los resultados en los cuadros 2 y 3.

CUADRO 2

5 Gas del ejemplo II

s/c	Grado de extracción en CO ₂ %	$\frac{CO_2 \times 100}{CO_2 + H_2S}$ (salida torre de absorción)
9,70	90	96,0
10,75	83,70	99,5
12,60	82	99,7

CUADRO 3

15 Gas del ejemplo III

s/c	Grado de extracción en CO ₂	$\frac{CO_2 \times 100}{CO_2 + H_2S}$ (salida torre de absorción)
6,9	88,6	93,97
7,3	80,5	93,40
7,7	78,3	93,80

25 En una realización industrial, un gas ácido de la composición siguiente:

H ₂ S	56,6%
CO ₂	37,7%
Agua	4,7%
Hidrocarburos	1,0%

30 es tratado con un caudal de 12.720 Normales metros cúbicos por

hora.

La torre de absorción está constituida por una columna de platos perforados que comprende seis platos de un modelo conocido de por sí, cuyas características son tales que, durante el funcionamiento, la altura de líquido en cada plato es de 6 centímetros.

La torre de absorción es alimentada en su parte superior por una solución acuosa de metildietanolamina a la concentración de 3 N.

La velocidad del gas ácido al primer contacto con la solución, en el primer lavado, es decir al paso de las perforaciones del primer plato encontrado por el gas ácido, por ende el plato mas bajo, es de 8 metros por segundo.

El caudal de líquido a contra-corriente que, a la entrada en el absorbedor comprende 0,5 g de H_2S por litro, es de 208 m^3 por hora; en estas condiciones la relación a/c es igual a 10.

La temperatura media en el interior de la columna es de 43°C.

La presión media es de 1,7 bares absolutos.

Dos efluentes salen de esta torre de absorción:

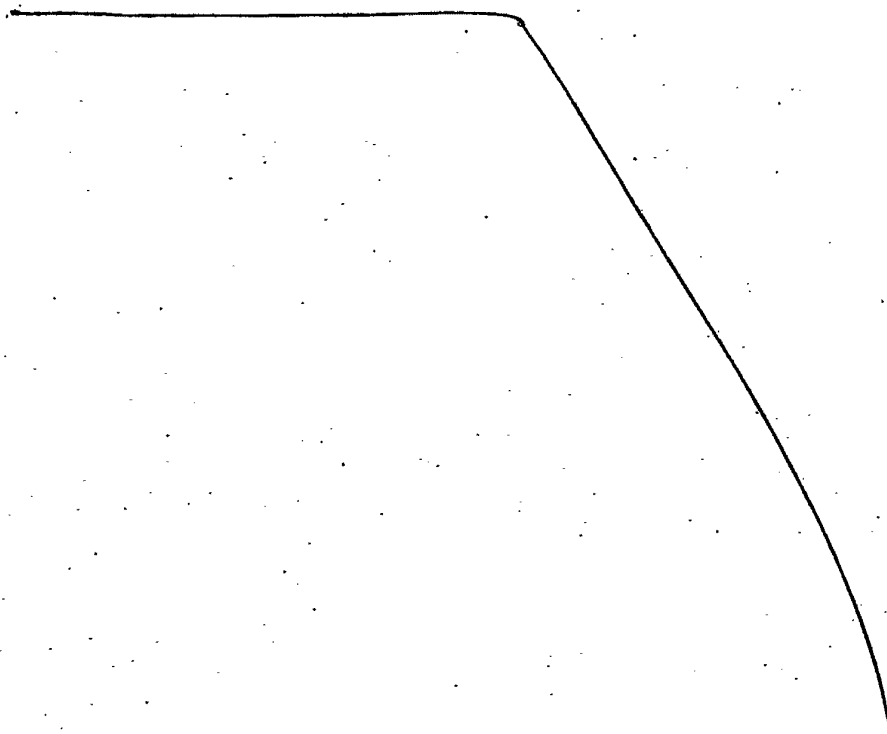
- en primer lugar 4.425 Normales m^3 /hora de gas de los cuales 325 son Normales m^3 /hora de vapor de agua / de hidrocarburos y 4.100 son Normales m^3 /hora de CO_2 y H_2S repartidos en el 99,5% de CO_2 y 0,5% de H_2S ,

- en segundo lugar la solución acuosa de MDIA cargada en H_2S , que es llevada hacia una torre de regeneración donde el gas ácido enriquecido es liberado por arrastre al vapor de agua. De esta torre salen 8.295 Normales metros cúbicos/hora de gas ácido enriquecido en H_2S de los cuales 415 son Normales m^3 /

hora de vapor de agua y 7.880 son Normales m³/hora de gas ácido repartidos en 90,9% de H₂S y 9,1% de CO₂.

Se revela así que el procedimiento según la invención permite retirar la casi totalidad del CO₂ contenido en un gas ácido y ello en las condiciones óptimas impuestas por el destino de los dos efluentes.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento de enriquecimiento en sulfuro de hidrógeno de los gases ácidos, que contienen sulfuro de hidrógeno, CO_2 y una proporción de hidrocarburos inferior al 5%,
procedimiento según el cual se lavan los gases a contra-corriente con una solución acuosa de metildietanolamina, denominada en resumen MDEA, y se regenera la solución de MDEA, cargada de gas ácido, por arrastre al vapor de agua, caracterizado porque se desciende la proporción del gas ácido en CO_2 por debajo del
10 10%, conteniendo el CO_2 extraído menos del 2% de H_2S , procediendo a una pluralidad de lavados sucesivos con ayuda de la solución de MDEA, teniendo la solución una concentración en MDEA comprendida entre 2 N y 4 N y estando comprendida la relación del caudal másico de solución de MDEA al caudal másico de gas ácido, entre 4 y 15, porque se hace conducir el gas ácido al
15 primer contacto del primer lavado con la solución de MDEA con una velocidad comprendida entre 1 y 25 metros por segundo, porque se lavan los gases a temperaturas comprendidas entre 20 y 60°C y porque la regeneración es conducida de modo que subsista
20 a lo sumo un gramo de H_2S por litro en la solución regenerada.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración en MDEA en la solución acuosa está comprendida entre 2,7 N y 3,3 N.

25 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque para gases ácidos que contienen menos del 30% de H_2S , la relación de los caudales másicos de la solución de MDEA y del gas ácido, está comprendida entre 4 y 6 y la pluralidad de los lavados está comprendida entre 2 y 3.

30 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque para gases ácidos que contienen entre el 30 y el

70% de H_2S , la relación de los caudales másicos de la solución de MDEA y del gas ácido, está comprendida entre 6 y 12 y la pluralidad de lavados está comprendida entre 3 y 8.

5 5.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque para gases ácidos que contienen mas del 70% de H_2S , la relación de los caudales másicos de la solución de MDEA y del gas ácido, está comprendida entre 12 y 15 y la pluralidad de lavados está comprendida entre 7 y 10.

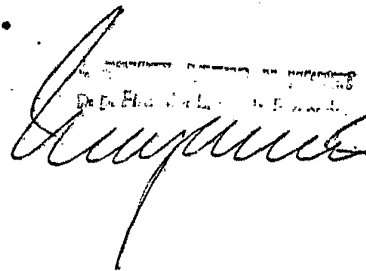
10 6.- Procedimiento de enriquecimiento en sulfuro de hidrógeno de los gases ácidos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

19 OCT. 1976

Madrid,

SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE
(PRODUCTION).

15 

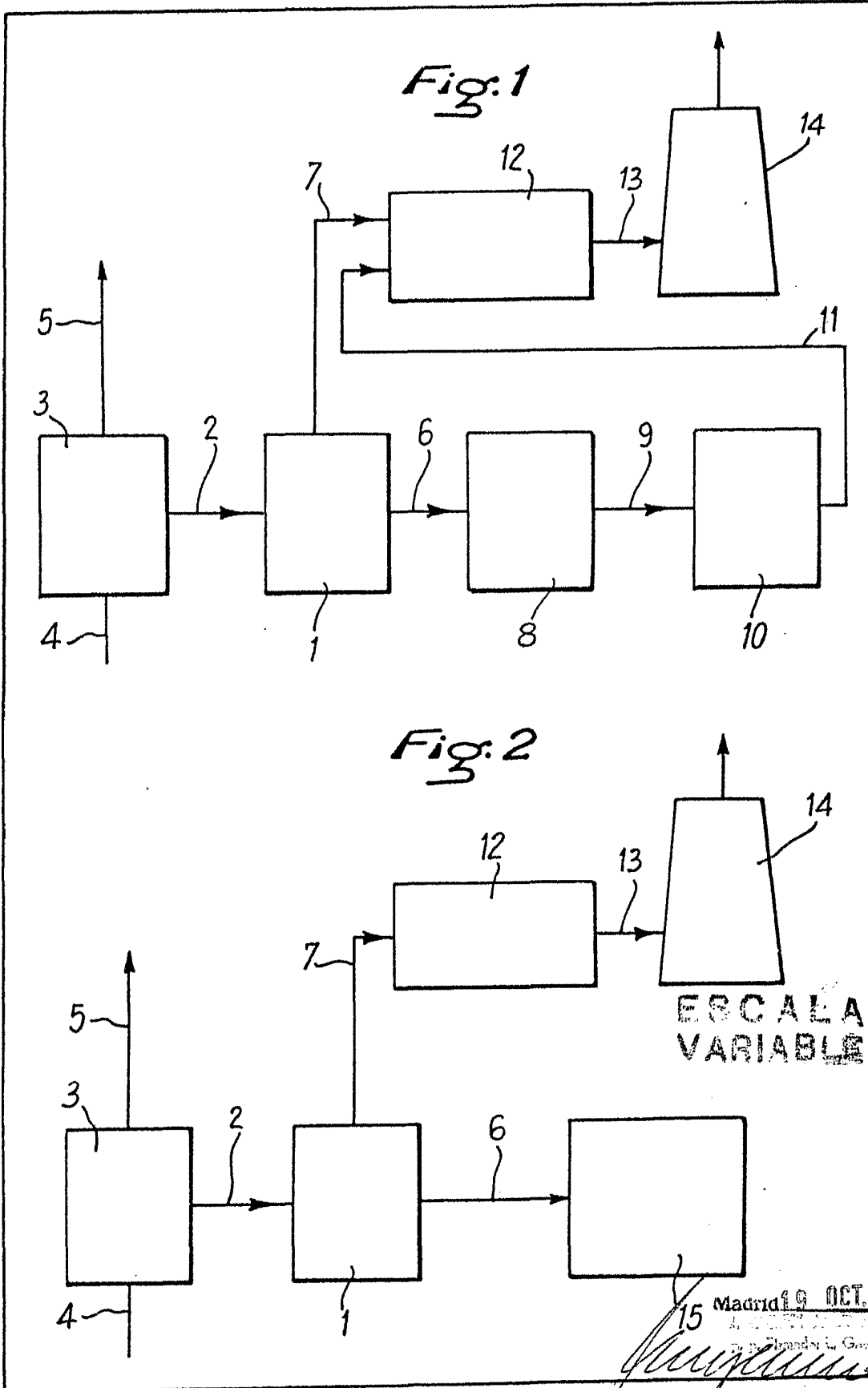
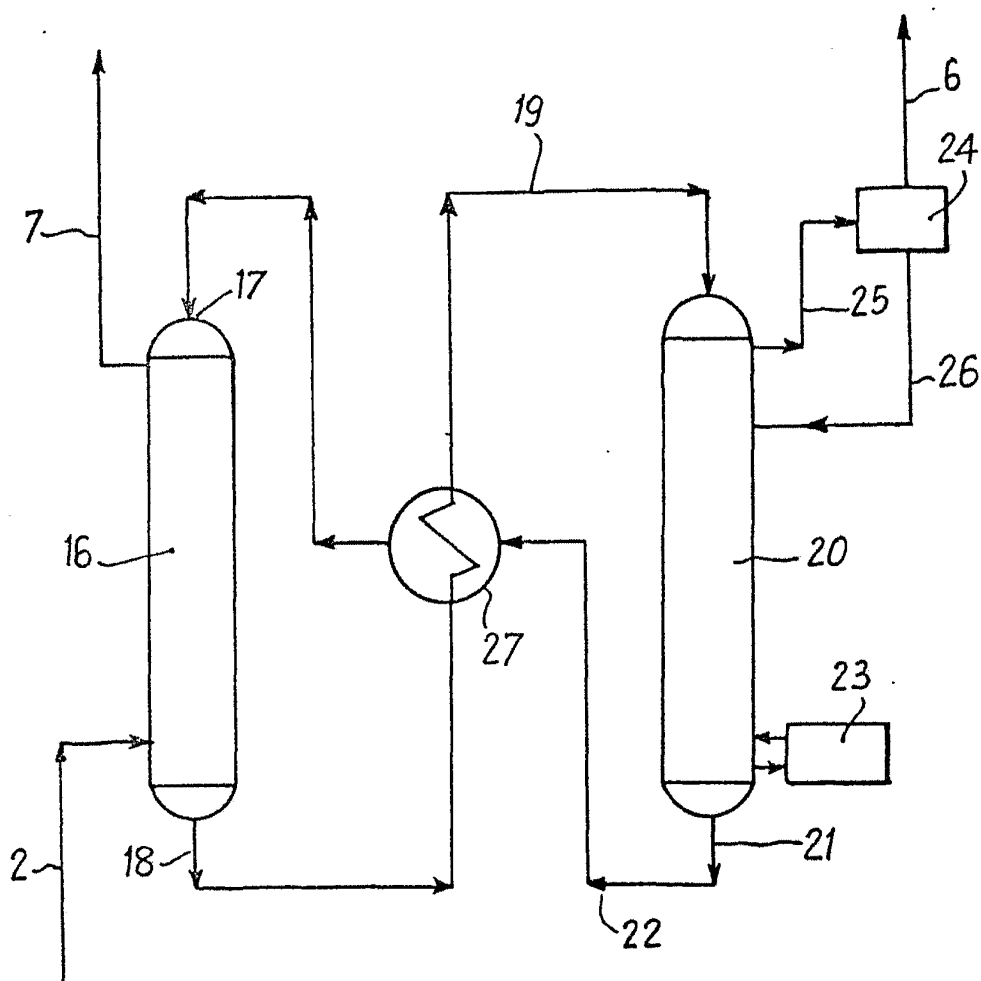


Fig.3



EPICOLA
VARIABLE
19 OCT. 1976

Madrid
L. GONZALEZ ACEBO Y COMPANIA
S. A. Firmador L. G. G. G. G.