

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



20 SET. 1978

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

10	ES	11	NUMERO	467700	10	A1
21		22	FECHA DE PRESENTACION	- 9 MAR. 1978		

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	77 06953		9 de Marzo de 1.977		Francia

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			B 01 D ; C 10 K		

54	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA DESACIDIFICACION TOTAL DE MEZCLAS GASEOSAS INDUSTRIALES.

71	SOLICITANTE (S)
	SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE (PRODUCTION).

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Tour Aquitaine, 92.400 COURBEVOIE (Francia)

72	INVENTOR (ES)
	Claude BLANC, Jean-Yves CHENARD, Jean-Jacques DELPUECH, Olivier OLIVEAU.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO y POMBO

La presente invención se refiere a un procedimiento de absorción de los gases ácidos de las mezclas gaseosas industriales por lavado a presión con ayuda de un disolvente.

5 Las mezclas gaseosas tales como los gases naturales, gases de síntesis ó incluso gases de refinería a gran presión total y/o con gran proporción en constituyentes ácidos, contienen al lado de compuestos buscados tales como CO , H_2 e hidrocarburos, un cierto número de compuestos indeseables, como H_2S , CO_2 , COS , CS_2 ó mercaptanos.

10 Los procedimientos clásicos de tratamiento, por ejemplo en lavado con aminas, necesitan para la eliminación de las impurezas azufradas diferentes del H_2S , etapas de purificación ulteriores.

Los disolventes denominados "físicos", es decir que no se combinan químicamente con los compuestos a eliminar, absorben simultáneamente todos los compuestos indeseables en un solo lavado; presentan además, 15 las siguientes ventajas:

- las capacidades de absorción en CO_2 y H_2S son superiores a las de las aminas acuosas desde el momento mismo que las presiones parciales de estos compuestos sobrepasan algunos bares;
- son regenerables en su mayor parte por simple expansión;
- 20 - poseen una pequeña capacidad calorífica;
- la absorción del H_2S y del CO_2 en estos disolventes se efectúa con un desprendimiento de calor en particular inferior al que se observa en el caso de las soluciones acuosas de amina.

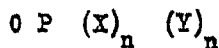
25 Estas características permiten en general reducciones sensibles de costos energéticos con respecto a los procedimientos con aminas.

Estos disolventes tienen como contrapartida, el inconveniente de ser relativamente costosos y poseer una mayor afinidad para los hidrocarburos presentes en el gas que las mezclas clásicas, lo que obliga a modificar los esquemas de procedimiento correspondientes para limitar las 30 pérdidas de disolvente y de hidrocarburo.

Es conocido del experto que los disolventes físicos más interesantes, es decir los que poseen mayores capacidades de absorción ponderales de H₂S y de CO₂, son compuestos de bajo peso molecular que no pueden emplearse: conducen en efecto a una co-absorción considerable de hidrocarburos y poseen tensiones de vapor excesivas para la utilización considerada.

El procedimiento según la invención permite evitar estas dificultades con ayuda de un disolvente que posee una capacidad de absorción de H₂S y CO₂ muy elevada sin que su capacidad de absorción de los hidrocarburos alifáticos y aromáticos presentes en el gas exceda las capacidades de los disolventes físicos usuales.

El procedimiento de desacidificación según la invención, de una mezcla de gas que contiene, a título de impurezas ácidas, hidrógeno sulfurado y/o dióxido de carbono, cada uno a una presión parcial de al menos un bar, consiste en lavar los gases por medio de un disolvente puro ó en mezcla con el agua, operando en una torre de absorción mantenida a una presión total superior a la presión atmosférica y a una temperatura comprendida entre y 10 y 80°C, caracterizado porque el disolvente pertenece a la clase formada por las mono, di ó tri fosforamidas de fórmula:

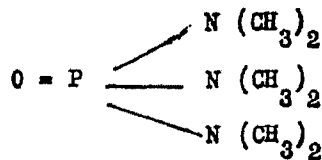


donde X es un radical $- N \begin{matrix} \nearrow R_1 \\ \searrow R_2 \end{matrix}$

donde Y es un radical $- O - R_3$

en las que R₁, R₂ y R₃ son grupos alquilos de C₁ a C₄ y donde: n + m = 3, siendo n diferente de cero, siendo el disolvente líquido por encima de 40°C que posee a 40°C una capacidad de absorción del CO₂ de como mínimo 0,5 % - por bar de presión parcial de este constituyente, una capacidad de absorción del metano, inferior al 0,15 % peso por bar de presión parcial de este constituyente y una tensión de vapor inferior a 0,5 Torr a 40°C.

En una realización preferida del procedimiento, el disolvente es hexametil fosforotriamida, en abreviatura HMPT, de fórmula:



5 En otras realizaciones, el procedimiento de desacidificación según la invención se aplica a una mezcla de gas que contiene a título de impurezas ácidas, diferentes del H₂S y/o del CO₂, al menos uno de los compuestos del grupo que comprende COS, CS₂, los mercaptanos, los sulfuros y los disulfuros.

10 El procedimiento según la invención se aplica en particular a los gases elegidos en el grupo que comprende los hidrocarburos gaseosos, el hidrógeno, el óxido de carbono, el nitrógeno, el vapor de agua y sus mezclas.

Las ventajas del HMPT como disolventes se ilustran por el cuadro I que dá los valores de las solubilidades a 40°C del HMPT:

45

CONSTITUYENTE	PRESION	SOLUBILIDAD EN PESO %
H ₂ S	1 bar	5
	5 bares	23
	10 bares	41
CO ₂	1 bar	0,6
	5 bares	3
	10 bares	6
CH ₄	30 bares	0,38
	60 bares	0,78
Etano	1 bar	0,22
Propano	1 bar	0,72
Hexano	114 torrs	6,1
Benceno	72 torrs	26
Tolueno	19 torrs	20

30

La tensión del vapor de HMPT (0,2 torr a 40°C) es suficientemente débil para limitar pérdidas de disolvente debidas a la volatilidad. El HMPT posee además una viscosidad (3,47 cp a 20°C), una capacidad calorífica (0,445 cal/°C/g a 50°C) y una estabilidad química compatible con la utilización reivindicada.

Las mezclas gaseosas concernidas por la invención contienen H₂S y/o CO₂ -cada uno a una presión parcial de al menos un bar- y uno al menos de los compuestos del grupo representado por los hidrocarburos, hidrógeno, óxido de carbono. Estas mezclas gaseosas pueden contener igualmente sin ningún inconveniente COS, CS₂, mercaptanos sulfuros ó disulfuros, nitrógeno ó vapor de agua. El procedimiento según la invención, consiste en lavar las mezclas gaseosas por HMPT puro ó que contiene de 0 a 25 % peso de agua en una torre de absorción con platos ó con guarnición, a una presión total superior a la presión atmosférica y a una temperatura comprendida entre 10 y 80°C. El disolvente rico es esencialmente regenerado por una expansión en, al menos, dos etapas sucesivas, siendo reciclada la mezcla gaseosa obtenida durante la primera expansión al absorbedor. El disolvente es a continuación recalentado y tratado a contra-corriente con gas inerte (gas depurado por ejemplo), ó con vapor de agua.

La invención será mejor comprendida con el comentario que a continuación se hace con referencia a las figuras anexas a título no limitativo de esquemas de instalaciones industriales que permiten realizar el tratamiento de los gases ácidos según la invención.

La figura 1 es un esquema de una instalación industrial con llegada de solución a un solo nivel de la columna de absorción.

La figura 2 es un esquema de instalación industrial con llegada de solución a varios niveles de la columna de absorción.

La figura 1 muestra el esquema de principio de una instalación de desacidificación total de una mezcla gaseosa.

En este esquema se distingue con caracter general una columna

de absorción 1 alimentada en su base por un conducto 2, de gas bruto. La columna de absorción 1 es alimentada de disolvente en su parte superior por el conducto 3, y comprende en su vértice un conducto de partida 4 para el gas depurado, y en su base un conducto de partida 5 para la solución cargada en H_2S y/o en CO_2 .

El conducto llega a la parte superior de un matraz 6 de degasificado de alta presión, en cuya base evacua un conducto 5' la solución. - Este conducto 5' atraviesa un intercambiador de calor 7 y llega a la parte superior de un matraz 8 de degasificado a baja presión, en cuya base la solución es evacuada por el conducto 5". Este conducto 5" llega a la parte superior de una columna de regeneración 9.

En el conducto 5' entre el intercambiador de calor 7 y el matraz 8 de degasificado a baja presión se dispone un dispositivo 10 de calentamiento que utiliza generalmente vapor.

Del matraz de degasificado a alta presión sale un conducto 11 para la captación de gas de hidrocarburos esencialmente constituido de metano que llega a un compresor 12, que desemboca por mediación de un conducto 13 en la parte baja de la columna de absorción 1.

Del matraz de degasificado a baja presión sale un conducto 14 para la evacuación de una mezcla gaseosa desprendida del disolvente.

En el vértice de la columna de regeneración 9 sale un conducto 15 que, después de pasar a través de un dispositivo de refrigeración 16, conduce a la zona media de un matraz de decantación 17.

En el vértice del matraz de decantación 17 salen, un conducto 18 para efluente gaseoso que conduce al conducto 14, y un conducto 19 para la evacuación del agua.

La columna de regeneración 9 comprende en su parte inferior un dispositivo de calentamiento que opera ya sea de forma directa por introducción en la columna de vapor de agua sobre-calentada ó bien de forma indirecta con ayuda de un rehervidor clásico.

En la parte más baja de la columna de regeneración 9 sale un conducto 21 donde se colecta el disolvente regenerado, conducto 21 que llega a una bomba de circulación 22 de donde sale un conducto 21' que, después de pasar a través del intercambiador 7 llega a la parte alta de la columna de absorción 1.

Las condiciones de funcionamiento de dicha instalación son - las siguientes:

- el gas bruto llega por el conducto 2 a la base de la columna 1 a una presión comprendida entre 10 y 100 bares,

- la columna de absorción 1 funciona por lavado a contra-corriente, siendo inyectado el disolvente líquido en la parte alta de la columna y recogido en la parte baja después de que se haya enriquecido de H_2S y de CO_2 .

El disolvente así cargado de gases ácidos pasa sucesivamente - por un matraz de degasificado de alta presión 6 donde sufre una descompresión a una presión intermedia cuyo valor es función de la presión inicial del gas bruto, por un matraz de degasificado a baja presión 8, donde sufre otra descompresión a 2 bares aproximadamente y finalmente, por una columna de regeneración 9 a dos bares aproximadamente en la que concluye de despreverse de los gases ácido bajo la acción de una elevación de temperatura - provocada por un intercambio de calor con el vapor de agua.

En el matraz de degasificado de alta presión 6, la solución - se desprevee de los hidrocarburos que, tras la recompresión por medio del compresor 12 se inyectan en la parte baja de la columna de absorción 1.

En el matraz de degasificado de baja presión 8, la solución se desprevee de la mayor parte del H_2S y del CO_2 en un efluente gaseoso que, por el conducto 14 se dirige hacia una fábrica de azufre ó una instalación de tioquímica.

El disolvente regenerado es tomado por una bomba de circulación 22 y dirigido hacia la parte superior de la columna de absorción para un nuevo ciclo.

La figura 2 muestra el esquema de principio de una instalación de desacidificación de una mezcla gaseosa en el que la introducción del disolvente en la columna de absorción se realiza en varios niveles y con grados de regeneración diferentes, siendo la regeneración en este caso efectuada con gas desulfurado. Se trata aquí de una instalación más elaborada que la representada con ayuda de la figura 1. Este esquema, en inglés: "double split flow", es preferido para la realización práctica del disolvente de la invención, puesto que permite economías de energía sustanciales a la altura de la regeneración con respecto al esquema de la figura 1, en virtud de que no se regenera de forma pulsada más que una parte -generalmente inferior al tercio- del disolvente.

En la figura 2, se observan, los principales elementos de la figura 1: la columna de absorción 1, la columna de regeneración 9 y los dos matraces de expansión, de alta presión 6 y de baja presión 8, los mismos conductos principales para el disolvente cargado de H_2S 5-5' y 5", y para el disolvente regenerado 21 y 21', el intercambiador de calor 7 entre los conductos 5' y 21', el dispositivo de recalentamiento 10, la bomba de circulación 22 y el compresor 12.

Un conducto 11, que llega de la parte superior del matraz de expansión de alta presión 6 conduce al compresor 12 cuyo orificio de salida se conecta por un conducto 13 a un orificio de inyección en la zona baja de la columna 1.

Un conducto 15 conecta el vértice de la columna de regeneración 9 a un compresor 23 cuyo orificio se conecta por un conducto 24 al conducto 15.

En el conducto 5" que une la base del matraz de expansión de baja presión a la parte superior de la columna de regeneración 9, un sistema de válvulas 25 permite orientar una parte del efluente de 5" sobre un conducto 26 que desemboca en un orificio de inyección a una cierta altura de la columna de absorción 1, generalmente entre la mitad y los dos tercios

de la altura.

Un conducto 27 une una toma regulable 28 en el conducto 4 a un orificio de inyección 29 en la región baja de la columna de regeneración 9.

5 La figura 2 muestra a título de ejemplo, como se puede introducir a niveles diferentes y a grados de regeneración variados el disolvente en la columna 1, por medio de los conductos 13 y 26. También se muestra como se puede inyectar, en la base de la columna de regeneración 9 por medio de un conducto 27, gas tomado en el conducto 4.

10 El ejemplo siguiente, dado a título de ejemplo no limitativo, ilustra las condiciones de marcha y las composiciones de los diferentes efluentes gaseosos y líquidos, obtenidos en unidades que utilizan el disolvente de la invención según el esquema representado en la figura 1.

Ejemplo I

15 Un gas bruto natural que titula en volumen

CH ₄	75 %
H ₂ S	15 %
CO ₂	9,8 %
C ²⁺	0,2 %

20 llega al separador de entrada de la unidad de desacidificación a una temperatura de 15°C con una presión total de 80 bares.

El caudal del gas es de 500.000 Nm³/j; el gas es lavado a contra-corriente por 104 t/h de HMPT. La temperatura en el fondo del absorbedor es de 40°C. El disolvente rico es entonces expansionado en un primer matraz de expansión (en ingles: flash) a 14 bares. Se recuperan 2,1 t/h de un gas que titula en volumen:

H ₂ S	8,1 %
CO ₂	40 %
CH ₄	51,9 %

30 Este gas es recomprimido y reinyectado a la base del absorbedor. El disol-

vente rico es a continuación recalentado a 100°C e introducido en un segundo matraz de expansión (en ingles: flash) a una presión de 2 bares y después en el regenerador donde es tratado a contra-corriente por vapor de agua. Los efluentes gaseosos de estas últimas etapas constituyen el gas ácido que titula en volúmen:

5

H ₂ S	59,1 %
CO ₂	38,5 %
CH ₄	2,4 %

10

lo que representa una pérdida en metano de 0,8 % del metano inicial contenido en el gas bruto.

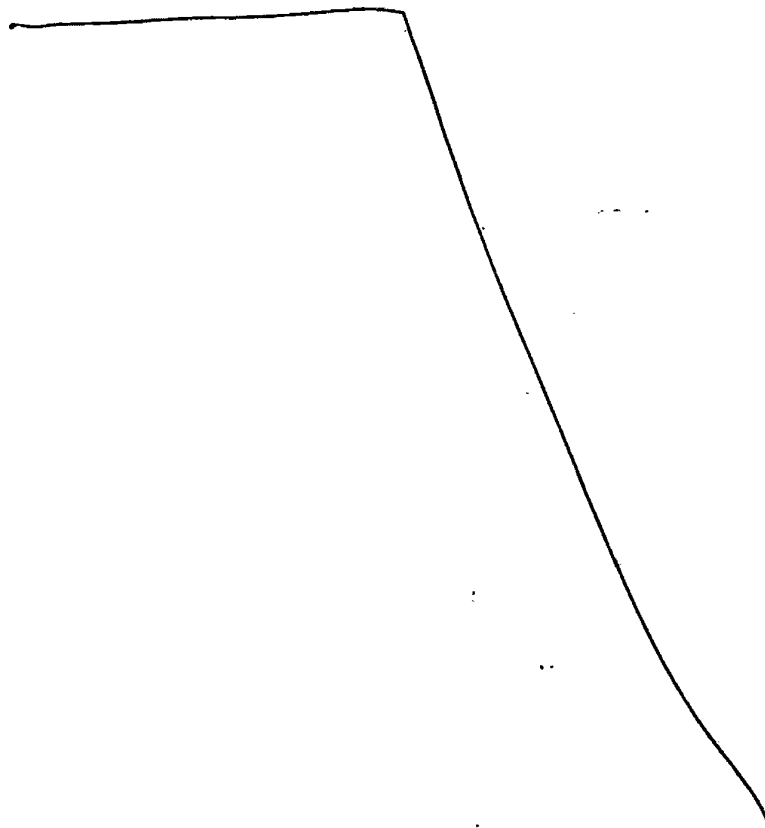
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

15

20

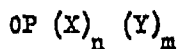
25

30

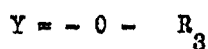
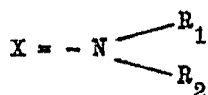


REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la desacidificación total de mezclas -
 gaseosas industriales, particularmente de una mezcla de gas que contiene,
 a título de impurezas ácidas, H₂S y/o CO₂, cada uno a una presión parcial
 de al menos un bar, que consiste en lavar los gases por medio de un disol-
 vente puro ó en mezcla operando en una torre de absorción mantenida a una
 presión total superior a la presión atmosférica y a una temperatura de 10
 a 80°C, caracterizado porque el disolvente, perteneciente a la clase de las
 mono, di ó tri fosforamidas de fórmula



con:



$$n + m = 3$$

$$n \geq 0$$

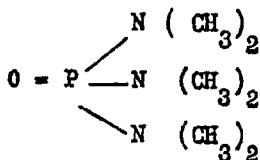
R₁, R₂, R₃ = grupo alquilo de C₁ a C₄

es líquido por encima de 40°C, posee una capacidad de absorción del CO₂ -
 de al menos 0,5 % peso por bar de presión parcial de este constituyente,
 una capacidad de absorción del metano inferior a 0,15 % peso por bar de -
 presión parcial de este constituyente y una tensión de vapor inferior a -
 0,5 torr a 40°C.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por-
 que consiste en lavar los gases por medio de un disolvente en mezcla con -
 agua en una proporción determinada comprendida entre 10 y 25 %.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por-
 que consiste en lavar los gases por medio de un disolvente puro ó en mezcla
 operando a contra-corriente.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por-
 que el disolvente es exametil fosforotriamida de fórmula:



5 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por-
 que la mezcla de gas contiene además de las impurezas ácidas H₂S y/o CO₂,
 al menos uno de los compuestos del grupo que contiene COS, CS₂, mercaptanos,
 sulfuros y disulfuros.

10 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por-
 que el gas se elige en un grupo que comprende los hidrocarburos gaseosos,
 hidrógeno, óxido de carbono, nitrógeno y vapor de agua y sus mezclas.

7.- Procedimiento para la desacidificación total de mezclas ga-
 seosas industriales; tal y como queda sustancialmente descrito en la presen-
 te Memoria, e ilustrado en los dibujos adjuntos.

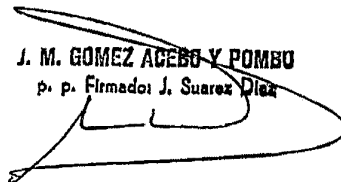
15 Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola
 cara.

- 9 MAR. 1978

Madrid,

SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE.

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBU
 p. p. Firmador J. Suarez Diaz

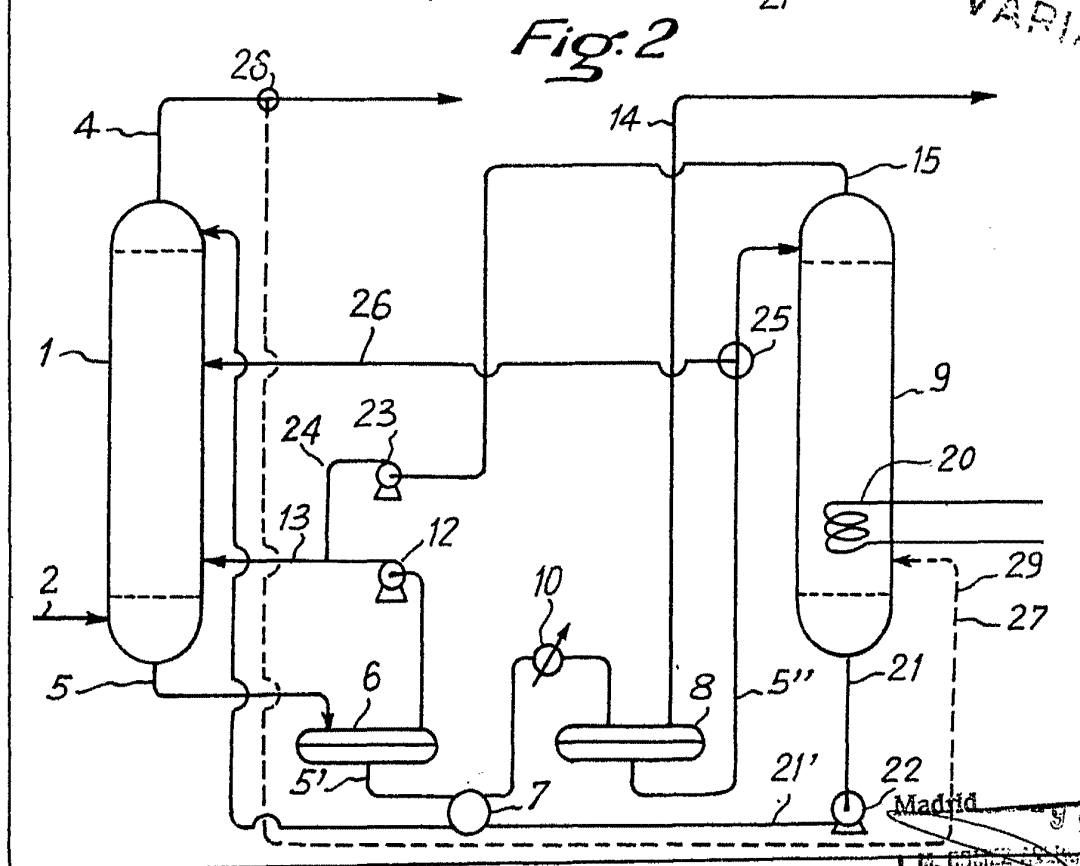
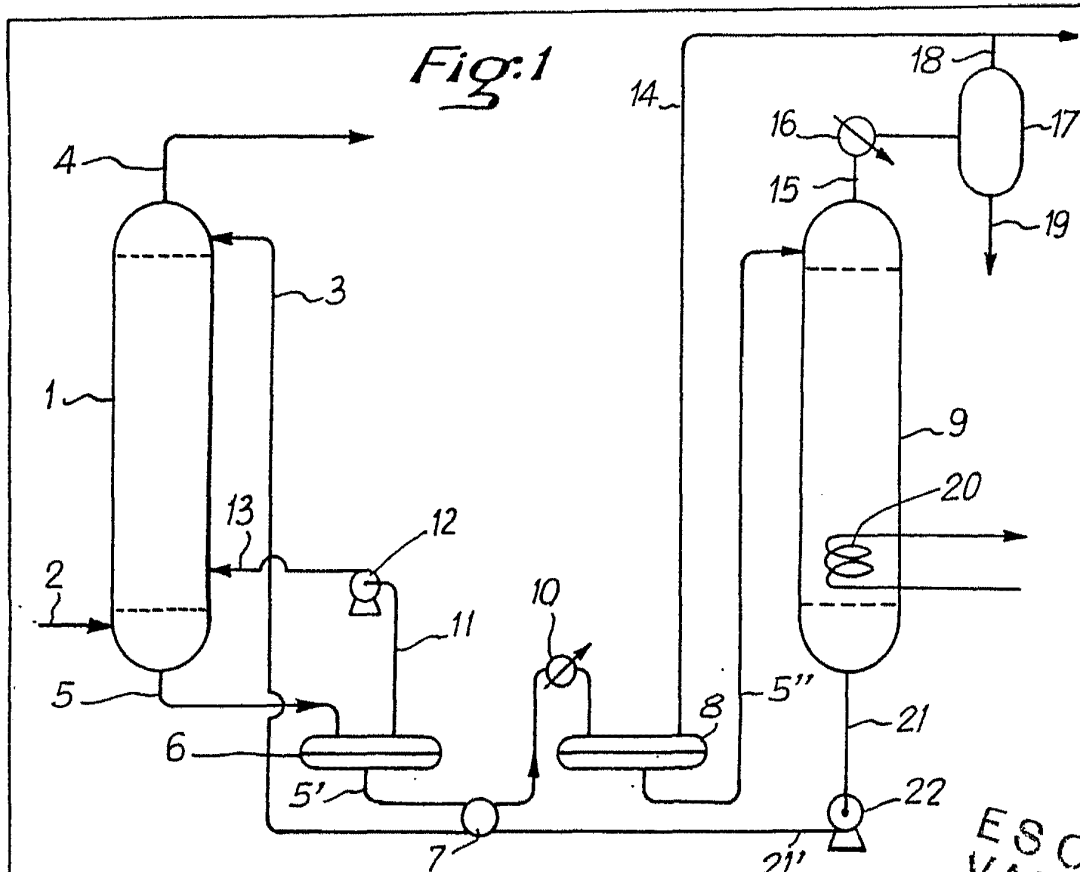


20

25

30





ESCALA
VARIABLE

Madrid
9 MAR. 1978
p. p. Firmador: J. Gomez Diaz