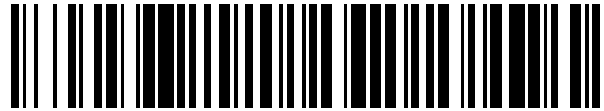


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 425 429**

51 Int. Cl.:

B01D 53/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.05.2010 E 10721454 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2013 EP 2429686**

54 Título: **Medio de absorción para eliminar selectivamente sulfuro de hidrógeno de corrientes fluidas**

30 Prioridad:

12.05.2009 EP 09160039

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.10.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**VORBERG, GERALD;
KATZ, TORSTEN;
SIEDER, GEORG;
RIEMANN, CHRISTIAN y
DENGLER, ERIKA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 425 429 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Medio de absorción para eliminar selectivamente sulfuro de hidrógeno de corrientes fluidas

5 La presente invención se refiere a un medio de absorción para eliminar gases ácidos de corrientes fluidas, principalmente para eliminar de modo selectivo sulfuro de hidrógeno de corrientes fluidas, ya un método para retirar gases ácidos de una corriente fluida.

10 La eliminación de gases ácidos sales como, por ejemplo, CO₂, H₂S, SO₂, CS₂, HCN, COS o mercaptanos, de corrientes fluidas tales como gas natural, gas de refinería, gas de síntesis, es de importancia por diferentes razones. El contenido de compuestos de azufre en el gas natural tiene que reducirse por medio de medidas de procesamiento adecuadas directamente en el gas natural porque, en el agua que con frecuencia lleva consigo el gas natural, los compuestos de azufre forman ácidos con efectos corrosivos. Para el transporte del gas natural en un gasoducto o para el procesamiento subsiguiente en una planta de licuefacción de gas natural (LNG = Liquefied natural Gas) tienen que mantenerse, por lo tanto, valores límites predeterminados de las impurezas que contienen azufre. La disminución del contenido de dióxido de carbono se requiere frecuentemente para establecer un valor calorífico predeterminado.

15 Para eliminar gases ácidos se emplea el lavado con soluciones acuosas de bases inorgánicas u orgánicas. Al disolver gases ácidos en el medio de absorción se forman iones con las bases. El medio de absorción puede regenerarse mediante despresurización a baja presión y/o mediante agotamiento (destilación por arrastre de vapor), en cuyo caso las especies iónicas vuelven a reaccionar para formar gases ácidos y/o se destilan por arrastre usando vapor. Después del proceso de regeneración puede volver a usarse el agente de absorción.

20 Un proceso en el cual todos los gases ácidos, en particular CO₂ y H₂S, se eliminan en la mayor medida posible, también se denomina "absorción total". En determinados casos, por el contrario, puede ser deseable absorber H₂S preferencialmente antes de CO₂ con el fin de obtener una proporción de CO₂/H₂S optimizada para el valor calorífico, para una planta de Claus conectada en orden descendente. En este caso se habla de un "lavado selectivo". Una proporción de CO₂/H₂S desfavorable puede perjudicar el desempeño y la eficiencia de la planta de Claus mediante la formación de COS/CS₂ y el cocinado del catalizador de Claus o debido a un valor de calefacción que sea demasiado bajo.

30 Aminas terciarias, tales como metildietanolamina (MDEA), o aminas estéricamente impedidas muestran selectividad cinética por H₂S frente al CO₂. Estas aminas no reaccionan directamente con CO₂; más bien, el CO₂ reacciona en una reacción lenta con la amina y el agua para formar bicarbonato. Las aminas terciarias son, por lo tanto, principalmente adecuadas para eliminar de modo selectivo H₂S de mezclas de gases que contienen CO₂ y H₂S.

La tasa de absorción de CO₂ en soluciones acuosas de alcanolaminas terciarias puede incrementarse adicionando otros compuestos que se denominan activadores o promotores. Uno de los líquidos de absorción más efectivos para eliminar CO₂ y H₂S de una corriente de gas es una solución acuosa de metildietanolamina (MDEA) y piperazina como promotor. Un agente de absorción de este tipo se conoce de la US 4,336,233.

35 Las aminas primarias tales como la monoetanolamina (MEA), y las aminas secundarias tales como la dietanolamina (DEA) o diisopropanolamina (DIPA), pueden reaccionar directamente con CO₂ en una reacción más rápida. Estas aminas muestran una selectividad por H₂S ostensiblemente más baja. Debido a su alta afinidad por gases ácidos también pueden usarse para el lavado de corrientes de gas con baja presión parcial de gas ácido. Sin embargo, una energía de regeneración específica alta se correlaciona con la alta afinidad por gases ácidos

40 La EP-A 134 948 describe un medio de absorción que comprende un material alcalino y un ácido con un pK_a de 6 o menos. Los ácidos preferidos son ácido fosfórico, ácido fórmico o ácido clorhídrico. La adición de ácido está destinada principalmente a hacer más eficiente la destilación por arrastre de vapor de gases ácidos que contienen H₂S.

45 La WO 2007/021531 divulgaron medios de absorción para eliminar de modo selectivo en condiciones normales componentes ácidos gaseosos de mezclas que contienen los componentes ácidos gaseosos y componentes no ácidos gaseosos y CO₂. Los medios de absorción comprenden un sulfonato de metal, sulfato de metal, sulfamato de metal, fosfonato de metal, fosfato de metal, fósforoamidita de metal o carboxilatos de metal, enlazados por medio de un grupo alquileo de al menos 2 átomos de cadena al nitrógeno de la amina de una amina secundaria o terciaria impedida.

50 El objeto fundamental de la invención es indicar un método y un agente de absorción para eliminar gases ácidos de corrientes fluidas; en comparación con los medios de absorción a base de aminas y/o combinaciones de amina/promotor, el proceso exhibe una necesidad de energía de regeneración reducida, sin reducir significativamente la capacidad de absorción de la solución para gases ácidos.

El objeto se logra mediante un medio de absorción para eliminar gases ácidos de una corriente fluida que comprende una solución acuosa

a) de al menos una amina y

b) al menos una ácido fosfónico,

5 en cuyo caso la proporción molar de b) a a) se encuentra en el intervalo desde 0,0005 a 0,1, preferentemente 0,01 a 0,1, principalmente 0,02 a 0,09. En determinadas modalidades, la solución acuosa comprende además

c) al menos un ácido carboxílico,

en cuyo caso la proporción molar de c) a a) se encuentra en el intervalo de 0,0005 a 0,1, preferentemente 0,01 a 0,1, principalmente 0,02 a 0,09.

10 El medio de absorción de acuerdo con la invención contiene al menos una ácido fosfónico orgánico.

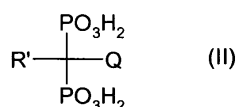
Son adecuados, por ejemplo, ácidos fosfónicos de la fórmula I



donde R representa alquilo de C₁-C₁₈, el cual está sustituido opcionalmente con hasta cuatro sustituyentes que se seleccionan independientemente entre carboxilo, carboxamido, hidroxilo y amino.

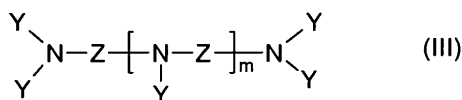
15 Entre éstos se cuentan ácidos alquilo fosfónicos tales como ácido metilfosfónico, ácido propilfosfónico, ácido 2-metilpropilfosfónico, ácido t-butilfosfónico, ácido n-butilfosfónico, ácido 2,3-dimetilbutilfosfónico, ácido octilfosfónico; ácidos hidroxialquilfosfónicos, tales como ácido hidroximetilfosfónico, ácido 1-hidroxietilfosfónico, ácido 2-hidroxietilfosfónico; ácidos arilfosfónicos tales como ácido fenilfosfónico, ácido toluilfosfónico, ácido xililfosfónico, ácidos aminoalquilfosfónicos tales como ácido aminometilfosfónico, ácido 1-aminoetilfosfónico, ácido 1-dimetilaminoetilfosfónico, ácido 2-aminoetilfosfónico, ácido 2-(N-metilamino)etilfosfónico, ácido 3-aminopropilfosfónico, ácido 2-aminopropilfosfónico, ácido 1-aminopropilfosfónico, ácido 1-aminopropil-2-cloropropilfosfónico, ácido 2-aminobutilfosfónico, ácido 3-aminobutilfosfónico, ácido 1-aminobutilfosfónico, ácido 4-aminobutilfosfónico, ácido 2-aminopentilfosfónico, ácido 5-aminopentilfosfónico, ácido 2-aminohexilfosfónico, ácido 5-aminohexil fosfónico, ácido 2-aminooctilfosfónico, ácido 1-aminooctilfosfónico, ácido 1-aminobutilfosfónico; ácidos amidoalquilfosfónicos tales como ácido 3-hidroximetilamino-3-oxopropilfosfónico; y ácidos fosfonocarboxílicos tales como ácido 2-hidroxifosfonoacético y ácido 2-fosfonobutan-1,2,4-tricarboxílico.

Ácidos fosfónicos de la fórmula II



30 donde R' representa H o alquilo de C₁₋₆, Q representa H, OH o NY₂ e Y representa H o CH₂PO₃H₂, tal como ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico;

Ácidos fosfónicos de la fórmula III



35 donde Z representa alquileno de C₂₋₆, cicloalcandiilo, fenilos o alquileno de C₂₋₆, que está interrumpido por cicloalcandiilo o fenileno, Y representa CH₂PO₃H₂ y m representa 0 a 4, tal como ácido etilendiamin-tetra(metilenfosfónico), ácido dietilentriamin-penta(metilenfosfónico) y ácido bis(hexametilen)triamin-penta(metilenfosfónico);

Ácidos fosfónicos de la fórmula IV



donde R" representa alquilo de C₁₋₆, hidroxialquilo de C₂₋₆ o Y e Y representa CH₂PO₃H₂, tal como ácido nitrilo-tris(metilenfosfónico) y ácido 2-hidroxi-etilimino(metilenfosfónico).

Entre los ácidos fosfónicos se prefieren ácido 2-hidroxi-fosfonoacético, ácido 2-fosfonobutan-1,2,4-tricarboxílico, ácido 1-hidroxi-etan-1,1-difosfónico, ácido etilendiamin-tetra-(metilenfosfónico), ácido dietilentriamin-penta(metilenfosfónico), ácido bis(hexametilen)tri-amin-penta(metilenfosfónico) y ácido nitrilo-tris(metilenfosfónico), de los cuales se prefiere particularmente el ácido 1-hidroxi-etan-1,1-difosfónico.

Obviamente también pueden usarse mezclas de dos o más de los ácidos fosfónicos previamente mencionados.

El ácido fosfónico se adiciona a la solución preferentemente en forma de ácido libre.

De modo alternativo, el ácido fosfónico puede emplearse en forma de una sal de amonio no cuaternaria, es decir como sal de amonio (sal de NH₄⁺) o sal de un ion de amonio primario, secundario o terciario. En las condiciones de la regeneración del medio de absorción, de la sal de amonio no cuaternaria puede liberarse el ácido libre. Sales de amonio adecuadas son las especies protonizadas de las aminas que se usan como componente a) del medio de absorción.

En determinadas modalidades, el medio de absorción contiene además al menos un ácido carboxílico. En general, los ácidos carboxílicos adecuados tienen 1 a 12 átomos de carbono.

Los ácidos carboxílicos adecuados incluyen ácidos monocarboxílicos alifáticos tales como ácido metanoico (ácido fórmico), ácido etanoico (ácido acético), ácido propanoico (ácido propiónico), ácido butírico; ácidos monocarboxílicos aromáticos tales como ácido benzoico, ácido feniletanoico, ácido salicílico; ácidos di- y oligocarboxílicos alifáticos tales como ácido etandioico (ácido oxálico), ácido propandioico (ácido malónico), ácido butandioico, ácido pentandioico; ácidos di- y oligocarboxílicos tales como ácido 1,2-, 1,3-, 1,4-bencenodicarboxílico; ácidos aminocarboxílicos tales como glicina, N,N-dimetilglicina, alanina, N-metilalanina; ácidos hidroxicarboxílicos tales como ácido glicólico, ácido láctico, ácido málico, ácido tartárico, ácido cítrico.

El medio de absorción según la invención está preferentemente, de manera esencial, libre de sales metálicas.

El medio de absorción de acuerdo con la invención contiene al menos una amina. La amina no dispone de grupos ácidos tales como, principalmente, grupos de ácido fosfónico, grupos de ácido sulfónico y/o grupos de ácido carboxílico. Entre las aminas adecuadas se cuentan principalmente:

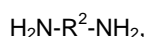
1. Alcanolaminas (aminoalcoholes) tales como 2-aminoetanol (monoetanolamina, MEA), N,N-bis(2-hidroxi-etil)amina (dietanolamina, DEA), N,N-bis(2-hidroxi-propil)amina (diisopropanolamina, DIPA), tris(2-hidroxi-etil)amina (trietanolamina, TEA), tributanolamina, bis(2-hidroxi-etil)-metilamina (metildietanolamina, MDEA), 2-dietilaminoetanol (dietiletanolamina, DEEA), 2-dimetilaminoetanol (dimetiletanolamina, DMEA), 3-dimetilamino-1-propanol (N,N-dimetilpropanolamina), 3-dietilamino-1-propanol, 2-diisopropilaminoetanol (DIEA), N,N-bis(2-hidroxi-propil)metilamina (metildiisopropanolamina, MDIPA), 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), 1-amino-2-metil-propan-2-ol, 2-amino-1-butanol (2-AB);

2. Aminoéteres tales como 2-(2-aminoetoxi)etanol (AEE), 2-(2-ter-butilaminoetoxi)etanol (EETB), 3-metoxipropildimetilamina;

3. Heterociclos saturados de 5, 6 o 7 miembros con al menos un grupo NH en el anillo los cuales pueden contener uno o dos otros heteroátomos en el anillo, seleccionados de nitrógeno y oxígeno, tales como piperazina, 2-metilpiperazina, N-metilpiperazina, N-etilpiperazina, N-aminoetilpiperazina, N-hidroxi-etilpiperazina, homopiperazina, piperidina y morfolina;

4. Poliaminas, por ejemplo

4.1 Alquilendiaminas de la fórmula



donde R² representa alquileo de C₂-C₆, tal como hexametilendiamina, 1,4-diaminobutano, 1,3-diaminopropano, 2,2-dimetil-1,3-diaminopropano,

4.2 Alquilendiaminas de la fórmula



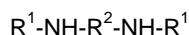
donde R¹ representa alquilo de C₁-C₆ o hidroxialquilo de C₁-C₆ y R² representa alquileo de C₂-C₆, tal como 3-metilaminopropilamina, N-(2-hidroxietil)etilendiamina;

4.3 Alquilendiaminas de la fórmula



- 5 donde R¹ representa alquilo de C₁-C₆ o hidroxialquilo de C₁-C₆ y R² representa alquileo de C₂-C₆, tal como 3-(dimetilamino)propilamina (DMAPA) y 3-(dietilamino)propilamina,

4.4 Alquilendiaminas de la fórmula



- 10 donde R¹ representa alquilo de C₁-C₆ o hidroxialquilo de C₁-C₆ y R² representa alquileo de C₂-C₆, tal como N,N'-bis(2-hidroxietil)etilendiamina,

4.5 Diaminas bisterciarias tales como N,N,N',N'-tetrametilendiamina, N,N-dietil-N',N'-dimetiletilendiamina, N,N,N',N'-tetraetilendiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-propandiamina (TMPDA), N,N,N',N'-tetraetil-1,3-propandiamina (TEPDA), N,N-dimetil-N',N'-dietiletilen-diamina (DMDEEDA), 1-dimetilamino-2-dimetilaminoetoxietano (bis[2-(dimetil-amino)etil]éter);

- 15 4.6 Polialquilenpoliaminas tales como dietilentriamina, trietilentetramina y tetraetilenpentamina, tris(3-amino-propil)amina, tris(2-aminoetil)amina;

y mezclas de las mismas.

En general se prefieren alcanolaminas, es decir aminas con al menos un grupo hidroxialquilo enlazado al átomo de nitrógeno.

- 20 En una modalidad, el medio de absorción comprende exclusivamente aminas con grupos amino exclusivamente terciarios y/o estéricamente impedidos. El medio de absorción de esta modalidad es adecuado particularmente para eliminar de modo selectivo H₂S.

Por grupos "amino estéricamente impedidos" en la presente se entienden

- (i) un grupo amino primario esta enlazado a un átomo de carbono terciario,
- 25 (ii) un grupo amino esta enlazado a un átomo de carbono secundario o terciario, y
- (iii) un grupo amina, en cuyo caso un átomo de carbono terciario cuaternario está dispuesto en posición β respecto del grupo amino.

- 30 Aminas preferidas exclusivamente con grupos amino terciarios son tris(2-hidroxietil)amina (trietanolamina, TEA), tris(2-hidroxipropil)amina (trisopropanol), tributanolamina, bis(2-hidroxietil)-metilamina (metildietanolamina, MDEA), 2-dietilaminoetanol (dietiletanolamina, DEEA), 2-dimetilaminoetanol (dimetiletanolamina, DMEA), 3-dimetilamino-1-propanol, 3-dietilamino-1-propanol, 2-diisopropilaminoetanol (DIEA), N,N-A(2-hidroxipropil)metilamina (metildiisopropanolamina, MDIPA).

Aminas preferidas exclusivamente con grupos amino, estéricamente impedidos, son 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) y 1-amino-2-metilpropan-2-ol.

- 35 En otra modalidad, el medio de absorción comprende al menos una mina exclusivamente con grupos amino terciarios y/o estéricamente impedidos y al menos un activador. El activador es usualmente una amina primaria o secundaria y acelera la absorción de dióxido de carbono formando de modo intermediario una estructura de carbamato. El medio de absorción de esta modalidad es adecuado particularmente para eliminar gases ácidos de modo no selectivo, ahorrando energía. En el caso de la absorción total se especifica al menos uno de los dos
- 40 componentes H₂S o CO₂, en cuyo caso el otro es mermado a la cabeza del aparato absorbente de conformidad con su equilibrio. También puede ocurrir que se establezca una especificación de salida máxima para uno de los dos componentes de gas ácido.

Ejemplos de aminas preferidas exclusivamente con grupos amino, terciarios y/o estéricamente impedidos, son los mencionados previamente.

Ejemplos de activadores preferidos son piperazina, 2-metilpiperazina, N-metilpiperazina, N-hidroxiethylpiperazina, homopiperazina, piperidina, morfolina, 3-metilaminopropilamina y 2-(2-aminoetoxi)etanol.

5 En otra modalidad el medio de absorción comprende al menos una amina primaria y/o secundaria (no impedida estéricamente). El medio de absorción de esta modalidad es adecuado particularmente para eliminar gases ácidos de manera no selectiva, ahorrando energía, a presiones parciales bajas de gas ácido.

Ejemplos diaminas primarias y/o secundarias preferidas son 2-aminoetanol (monoetanolamina, MEA), N,N-bis(2-hidroxiethyl)amina (dietaolamina, DEA), N,N-bis(2-hidroxiethyl)amina (diisopropanolamina, DIPA).

En general, la solución acuosa contiene 2 a 5 kmol / m³, principalmente 3,5 a 4,5 kmol / m³ de amina.

10 El medio de absorción también puede aditivos tales como anti corrosivos, enzimas, etcétera. En general, la cantidad de aditivos de este tipo se encuentra en el intervalo de aproximadamente 0,01-3 % en peso del agente de absorción.

La invención se refiere además a un método para eliminar gases ácidos de una corriente fluida en el cual la corriente fluida se pone en contacto con el medio de absorción definido previamente.

Por lo regular el medio de absorción cargado se regenera

a) calentando,

15 b) despresurizando,

c) destilando por arrastre con un fluido inerte

o una combinación de dos o de todas estas medidas.

20 El método de la invención y el medio de absorción son adecuados para tratar fluidos, principalmente corrientes de gas de todo tipo. Los gases ácidos son principalmente CO₂, H₂S, pero también COS y mercaptanos. Además también pueden eliminarse SO₃, SO₂, CS₂ y HCN. Los fluidos que contienen los gases ácidos son por una parte gases tales como gas natural, gas de síntesis, gas de horno de coque, gas de craqueo, gas de clasificación de carbono, gas de recirculación, gas de vertedero (rellenos sanitarios) y gases de combustión y, por otra parte, líquidos no miscibles esencialmente con el medio de absorción, tales como LPG (Liquefied Petroleum Gas o gas de petróleo licuado) o NGL (Natural Gas Liquids o líquidos de gas natural). El método y el medio de absorción de acuerdo con la invención son adecuados particularmente para el tratamiento de corrientes fluidas que contienen hidrocarburos. Los hidrocarburos contenidos son, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos tales como hidrocarburos de C₁-C₄, como metano, hidrocarburos insaturados como etileno propileno, o hidrocarburos aromáticos como benceno tolueno o xileno. El método y el agente de absorción de acuerdo con la invención son particularmente adecuados para eliminar CO₂ y H₂S.

30 En modalidades preferidas, la corriente fluida es

35 (i) una corriente fluida que contiene hidrógeno o una corriente fluida que contiene hidrógeno y dióxido de carbono; esto incluye gases de síntesis que pueden producirse, por ejemplo, mediante gasificación de carbono o reforma a vapor y opcionalmente se someten a una reacción de desplazamiento de gas agua; los gases de síntesis se usan, por ejemplo, para la producción de amoníaco, metanol, formaldehído, ácido acético, urea, para la síntesis de Fischer-Tropsch para la obtención de energía en un proceso de ciclo combinado de gasificación integrada (IGCC por Integrated Gasification Combined Cycle)

40 (ii) una corriente que contiene hidrocarburos; esto incluye además de gas natural, gases de escape de diversos procesos de refinería tales como de la unidad de gas de cola (TGU por tail gas unit), de un visbreaker (VDU), de un craqueador catalítico (LRCUU/FCC), de un hidrocraqueador (HCU), de un hidrotratador (HDS/HTU), de un formador de coque o coker (DCU), de una destilación atmosférica (CDU) o de un tratado líquido (por ejemplo, LPG).

El método de acuerdo con la invención es adecuado para eliminar de modo selectivo sulfuro de hidrógeno en presencia de CO₂. Por "eliminación selectiva de sulfuro de hidrógeno" se entiende que se cumple la siguiente desigualdad

$$\frac{\frac{c(\text{H}_2\text{S})_{\text{feed}} - c(\text{H}_2\text{S})_{\text{treat}}}{c(\text{H}_2\text{S})_{\text{feed}}}}{\frac{c(\text{CO}_2)_{\text{feed}} - c(\text{CO}_2)_{\text{treat}}}{c(\text{CO}_2)_{\text{feed}}}} > 1$$

donde $c(\text{H}_2\text{S})_{\text{feed}}$ significa la concentración de H_2S en el fluido de salida, $c(\text{H}_2\text{S})_{\text{treat}}$ significa la concentración en el fluido tratado, $c(\text{CO}_2)_{\text{feed}}$ significa la concentración de CO_2 en el fluido de salida y $c(\text{CO}_2)_{\text{treat}}$ significa la concentración de CO_2 en el fluido tratado.

- 5 Eliminación selectiva de H_2S es ventajosa, por ejemplo, a) para cumplir una especificación dada de H_2S cuando la capacidad de absorción total de gas ácido del medio de absorción ya se ha alcanzado y b) para ajustar una proporción más alta de $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ en la corriente de gas ácido que se libera en la regeneración del medio de absorción y la cual se hace correr normalmente en una planta de Claus. Una corriente de gas ácido con proporción alta de $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ tiene un alto valor calorífico y suprimir la formación de COS (a partir de CO_2), lo cual perjudica el tiempo de corrida del catalizador de Claus.

En el proceso de acuerdo con la invención el fluido de salida rico en componentes de gas ácido (gas crudo) se pone en contacto en un paso de absorción, en un absorbente, con el medio de absorción, por lo cual los componentes de gas ácido se retiran por lavado al menos parcialmente.

- 15 Como un dispositivo absorbente funge preferentemente un dispositivo de lavado empleado en procesos usuales de lavado de gases. Los dispositivos de lavado adecuados son, por ejemplo, cuerpos de relleno, columnas empacadas y de bandejas, contactores de membrana, dispositivos de lavado de corriente radial, dispositivos de lavado de inyección, dispositivos de lavado Venturi dispositivos de lavado de aspersión y rotación, preferiblemente columna empacadas, de cuerpos de relleno y de bandejas (platos), particularmente se prefieren columnas de bandejas y de cuerpos de relleno. El tratamiento de la corriente fluida con el medio de absorción se efectuó en tal caso preferiblemente en una columna a contracorriente. En tal caso el fluido se alimenta, en general, en la sección inferior y el medio de absorción se alimenta en la sección superior de la columna. En las columnas de bandejas se incorporan bandejas de tamices, de campana de burbujas o de válvulas, por las cuales fluye el líquido. Las columnas de cuerpos de relleno pueden llenarse con diferentes cuerpos moldeados. Se mejora el intercambio de calor y demás a agrandando la superficie debido a los cuerpos moldeados que son casi siempre de aproximadamente 25 a 80 mm de tamaño. Ejemplos conocidos son el anillo de Raschig (un cilindro hueco), anillo de Pall, anillo de Hiflow, silla de Intalox y similares. Los cuerpos de relleno pueden introducirse a la columna de una manera ordenada o sino aleatoria (como un lecho). Los materiales que se toman en consideración son vidrio, cerámica, metal y plástico los paquetes estructurados son un desarrollo más de los materiales de relleno ordenados. Regularmente tienen una estructura moldeada. De esta manera, en el caso de los paquetes es posible reducir las pérdidas de presión en el flujo de gas. Existen diversos diseños de paquetes ordenados como, por ejemplo, paquetes de tejidos o de láminas. Como material pueden emplearse metal, plástico, vidrio y cerámica.

- La temperatura del medio de absorción en el paso de absorción es de aproximadamente 30 a 100 °C, al usar una columna es de, por ejemplo, 30 a 70 °C en la cabeza de la columna y de 50 a 100 °C en el fondo de la columna. La presión total en el paso de absorción es en general de aproximadamente 1 a 120 bar, preferible de aproximadamente 10 a 100 bar.

- Se obtiene un gas producto que es bajo en componentes de gas ácido, es decir un gas producto que se encuentra mermado en estos componentes (gas puro) y un medio de absorción que se carga con componentes de gas ácido. El método de acuerdo con precisión puede comprender uno o varios, en particular tubos, pasos de absorción secuenciales. La absorción puede realizarse en varios pasos parciales secuenciales, en cuyo caso el gas crudo que contiene los componentes de gas ácido se pone en contacto en cada uno de los pasos parciales respectivamente con una corriente parcial del medio de absorción. El medio de absorción con el cual se pone en contacto el gas crudo puede estar cargado ya parcialmente con gases ácidos, es decir puede ser un medio de absorción, por ejemplo, que ha sido recirculado desde un paso de absorción subsiguiente al primer paso de absorción, o un medio de absorción regenerado parcialmente. Con respecto al procedimiento de la absorción en dos etapas, se hace referencia a las publicaciones EP-A 0 159 495, EP-A 0 190 434, EP-A 0 359 991 y WO 00100271.

- De acuerdo a una modalidad preferida, el proceso de acuerdo con la invención se realiza de tal manera que el fluido que contiene gas ácido se trata primero en una primera etapa de absorción con el medio de absorción a una temperatura de 40 a 100 °C, preferiblemente 50 a 90 °C, y principalmente 60 a 90 °C. El fluido mermado en gases ácidos se trata luego en una segunda etapa de absorción con el medio de absorción a una temperatura de 30 a 90 °C, preferiblemente 40 a 80 °C y principalmente 50 a 80 °C. En este caso, la temperatura es 5 a 20 °C más baja que en la primera etapa de absorción.

Los componentes de gas ácido pueden liberarse del medio de absorción que está cargado con los componentes de gas ácido en una etapa de regeneración de una manera usual (similar a las publicaciones citadas más adelante), en cuyo caso se obtiene un medio de absorción regenerado. En la etapa de regeneración, la carga del medio de absorción se reduce y preferiblemente el medio de absorción regenerado resultante se hace recircular a continuación a la etapa de absorción.

En general la etapa de regeneración comprende al menos una despresurización del medio de absorción cargado desde una presión alta, tal como prevalece en el procedimiento de la capa de absorción, a una presión más baja. La despresurización puede realizarse, por ejemplo, por medio de una válvula reductora y/o una turbina de despresurización. La regeneración con una etapa de despresurización se describe, por ejemplo, en las publicaciones US 4,537, 753 y US 4,553, 984.

La liberación de los componentes de gas ácido en el paso de regeneración puede efectuarse, por ejemplo, en una columna de despresurización, por ejemplo un tanque de vaporización (tanque flash) instalado vertical u horizontalmente, o una columna a contracorriente que tiene inserciones internas.

La columna de regeneración puede ser asimismo una columna de cuerpos de relleno, empacada o de bandejas. La columna de regeneración tiene en el fondo un calentador, por ejemplo un evaporador de circulación forzada que tiene una bomba de circulación. A la cabeza, la columna de regeneración tiene una salida para los gases ácidos liberados. Los vapores del medio de absorción transportados se condensan en un condensador y se hacen recircular a la columna.

Varias columnas de despresurización pueden estar conectadas en serie, en las cuales se realiza la regeneración a diferentes presiones. Por ejemplo, la regeneración puede realizarse en una columna de pre-despresurización a presión alta la cual está típicamente en aproximadamente 1,5 bar por encima de la presión parcial de los componentes de gas ácido en la etapa de absorción, y en una columna de despresurización principal a baja presión, por ejemplo 1 a 2 bar absolutos. La regeneración con dos o más etapas de despresurización está descrita en las publicaciones US 4,537, 753, US 4,553, 984, EP-A 0 159 495, EP-A 0 202 600, EP-A 0 190 434 y EP-A 0 121 109.

Una variante del proceso con dos etapas de despresurización de presión baja (1 a 2 bar absolutos) en la que se calienta el líquido de absorción parcialmente regenerado en la primera etapa de despresurización de baja presión y en la cual se proporciona opcionalmente una etapa de despresurización de presión media antes de la etapa de despresurización de baja presión, en la cual se despresuriza al menos 3 bar, se describe en la DE 100 28 637. En este caso, el líquido de absorción cargado se despresuriza primero en una primera etapa de despresurización de baja presión a una presión de 1 a 2 bar (absolutos). A continuación, el líquido de absorción regenerado parcialmente se calienta en un intercambiador de calor y luego, en una segunda etapa de despresurización de baja presión, se despresuriza a una presión de 1 a 2 bar (absolutos).

La última etapa de despresurización también puede realizarse al vacío que se genera, por ejemplo, por medio de un chorro de vapor de agua, opcionalmente en combinación con un aparato mecánico de generación de vacío, tal como se describe en EP-A 0 159 495, EP-A 0 202 600, EP-A 0 190 434 y EP-A 0 121 109 (US 4,551,158).

Debido a la concordancia óptima del contenido con los componentes diamina, el medio de absorción según la invención tiene una alta capacidad de absorción con gases ácidos que también pueden desorberse fácilmente. Como resultado, el consumo de energía y la circulación de solvente en el proceso según la invención pueden reducirse significativamente.

La invención se ilustra con mayor detalle en referencia al dibujo adjunto y al ejemplo siguiente.

La Fig. 1 es una representación esquemática de una planta adecuada para llevar a cabo el proceso de acuerdo con la invención.

De acuerdo con la Fig. 1, en un dispositivo absorbente 2, a través de un conducto 1, se pone en contacto a contracorriente un gas que contiene, tratado previamente de manera adecuada, con el medio de absorción regenerado que se introduce por medio del conducto de medio de absorción 3. El medio de absorción elimina gases ácidos del gas mediante absorción; en este caso, a través del conducto de gas de escape 4 se obtiene un gas puro mermado en gases ácidos.

Mediante un conducto de medio de absorción 5, una bomba 12, un intercambiador de calor de solvente-solvente 11, en el cual el medio de absorción cargado con gas ácido se calienta con el calor del medio de absorción regenerado que sale del fondo de la columna de desorción 7, y una válvula reductora 6, el medio de absorción cargado con gas ácido se alimenta a la columna de desorción 7. En la parte inferior de la columna de desorción 7 se calienta el medio de absorción cargado por medio de un calentador (no representado) y se regenera. El gas ácido que se libera en este proceso abandona la columna de desorción 7 por el conducto de gas de escape 8. El medio de absorción

regenerado se reintroduce a continuación a la columna de absorción 2 por medio de una bomba 9 a través del intercambiador de calor solvente-solvente 11 en el cual el medio de absorción regenerado calienta el medio de absorción cargado con gas ácido y el mismo se enfría en este proceso, y un intercambiador de calor 10.

Ejemplo comparativo 1 y ejemplo 2

5 Se preparó una solución al 39% en peso (32,8 % molar) de metildietanolamina. Se mezclaron alícuotas de 200 ml con 1 % en peso de ácido orto-fosfórico (H₃PO₄) o 1,2 % en peso de ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico (HEDP).

Las dos soluciones se cargaron hasta el equilibrio con H₂S a 50 °C y a presión normal. La carga hasta equilibrio de H₂S se determinó mediante titulación potenciométrica frente al nitrato de plata.

10 A continuación se hirvieron las soluciones para simular el proceso de regeneración en un matraz de Erlenmeyer con condensador de reflujo incorporado en un baño de aceite a una constante de 100 °C. En tal caso se burbujearon respectivamente 10 l(normales)/h de gas nitrógeno a través del líquido a fin de mejorar el intercambio entre la fase gaseosa y la fase líquida y de eliminar el H₂S liberado a través del condensador.

15 Después de intervalos de tiempo determinados, se tomaron respectivamente muestras de 20 ml y nuevamente se determinó el contenido de H₂S mediante titulación potenciométrica frente al nitrato de plata. Los resultados se recopilan en la tabla a continuación.

Ejemplo	1	2
Promotor	H ₃ PO ₄	HEDP
Carga a equilibrio de H ₂ S a 50 °C (m ³ (condiciones normales)) _{H₂S} /t	46,9	46,8
Carga de H ₂ S respecto del valor de salida [%] después de		
0 min	100,0	100,0
15 min	40,5	18,7
45 min	14,2	6,7
105 min	3,9	1,6
225 min	1,3	0
405 min	0,4	0

20 De los resultados experimentales es evidente que se logra más rápidamente una regeneración hasta una carga residual dada (por ejemplo, menos de 2%) en el ejemplo 2 (con HEDP) que en el ejemplo comparativo 1. Puesto que en el diseño experimental seleccionado la entrada de energía es proporcional al producto del flujo térmico constante y el tiempo, la energía de regeneración requerida en el ejemplo 2 es ostensiblemente más baja.

Ejemplos comparativos 3 y 5 y ejemplos 4 y 6

Se preparó una solución acuosa de 37 % en peso de MDEA + 3% en peso de piperazina (concentración total de amina 40 % en peso; 33,3 % molar) (llamada MDEA activada). Se mezcló una alícuota de 200 ml con 1,2 % en peso (0,6 % molar) de ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico (HEDP). Otra alícuota sirvió como control.

25 Se realizaron dos series de experimentos. En la primera serie las soluciones se cargaron con CO₂ hasta el equilibrio a 50 °C y a presión normal; en la segunda serie experimental a 70 °C. La carga hasta equilibrio de CO₂ se determinó mediante titulación con KOH.

30 A continuación se hirvieron las soluciones en un matraz de Erlenmeyer con condensador incorporado en un baño de aceite a una constante de 100 °C, para simular el proceso de regeneración. En tal caso se burbujearon respectivamente 10 l(normales)/h de gas nitrógeno a través del líquido con el fin de mejorar el intercambio entre la fase gaseosa y la fase líquida y de eliminar el CO₂ liberado a través del condensador.

Después de intervalos de tiempo determinados se tomaron respectivamente muestras de 20 ml y el contenido de CO₂ se determinó nuevamente mediante titulación con KOH. Los resultados se recopilan en la siguiente tabla.

Ejemplo	3 (50 °C)	4 (50 °C)	5 (70 °C)	6 (70 °C)
Promotor	-	HEDP	-	HEDP
Carga a equilibrio de CO ₂ [m ³ (condiciones normales)] _{CO₂} /t	43,5	43,0	26,4	25,6

ES 2 425 429 T3

(continuación)

Ejemplo	3 (50 °C)	4 (50 °C)	5 (70 °C)	6 (70 °C)
Promotor	-	HEDP	-	HEDP
Carga de CO ₂ respecto del valor de salida [%] después de				
0 min	100,0	100,0	100,0	100,0
15 min	12,7	11,2	29,9	22,3
45 min	4,4	4,9	7,3	3,6
105 min	1,8	0,7	2,6	0,7
225 min	0,9	0,4	1,2	0,5
405 min	0,9	0,7	0,8	0,6

- 5 De los resultados experimentales puede verse que se logra más rápidamente una regeneración hasta una carga residual predeterminada (por ejemplo, menos de 2%) en los ejemplos 4 y 6 (con HEDP) que en los ejemplos comparativos 3 y 5. Puesto que en el diseño experimental seleccionado la entrada de energía es proporcional al producto del flujo térmico constante y el tiempo, la energía de regeneración requerida es ostensiblemente más baja en los ejemplos 4 y 6.

REIVINDICACIONES

1. Medio de absorción para eliminar gases ácidos de una corriente fluida que comprende una solución acuosa

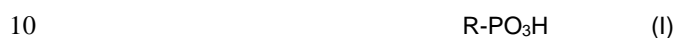
a) de al menos una amina y

b) de al menos un ácido fosfónico orgánico,

5 en cuyo caso la proporción molar de b) a a) se encuentra en el intervalo de 0,0005 a 0,1.

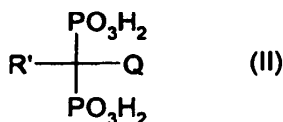
2. Medio de absorción según la reivindicación 1, en cuyo caso la proporción molar de b) a a) se encuentra en el intervalo de 0,01 a 0,1.

3. Medio de absorción según la reivindicación 1 o 2, en cuyo caso el ácido fosfónico se selecciona de ácidos fosfónicos de la fórmula I



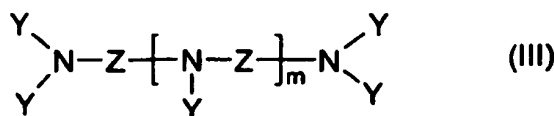
donde R representa alquilo de C₁-C₁₈, el cual esta opcionalmente sustituido con hasta cuatro sustituyentes que se seleccionan independientemente entre carboxilo, carboxamido, hidroxilo y amino,

ácidos fosfónicos de la fórmula II



15 donde R' representa H o alquilo de C₁₋₆, Q representa H, OH o NY₂ e Y representa H o CH₂PO₃H₂,

ácidos fosfónicos de la fórmula III



donde Z representa alquileno de C₂₋₆, cicloalcandiilo, fenileno, o alquileno de C₂₋₆, que está interrumpido por cicloalcandiilo o fenileno, Y representa CH₂PO₃H₂ y m representa 0 a 4,

20 ácidos fosfónicos de la fórmula IV



donde R'' representa alquilo de C₁₋₆, hidroxialquilo de C₂₋₆ o Y e Y representa CH₂PO₃H₂; o mezclas de dos o varios de los mismos.

25 4. Medio de absorción según la reivindicación 3, en cuyo caso el ácido fosfónico comprende ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico.

5. Medio de absorción según una de las reivindicaciones precedentes, en cuyo caso la solución acuosa comprende además

c) al menos un ácido carboxílico,

en cuyo caso la proporción molar de c) a a) se encuentra en el intervalo de 0,0005 a 0,1.

30 6. Medio de absorción según una de las reivindicaciones precedentes, en cuyo caso la amina comprende al menos una alcanolamina.

7. Medio de absorción según una de las reivindicaciones precedentes, en cuyo caso la amina comprende exclusivamente aminas con exclusivamente grupos amino terciarios y/o estéricamente impedidos.
8. Medio de absorción según una de las reivindicaciones 1 a 6, en cuyo caso la amina comprende al menos una amina con exclusivamente grupos amino terciarios y/o estéricamente impedidos y al menos un activador.
- 5 9. Medio de absorción según la reivindicación 7 u 8, en cuyo caso la amina con exclusivamente grupos amino terciarios se selecciona entre tris(2-hidroxi)etil)amina, tris(2-hidroxi)propil)amina, tributanolamina, bis(2-hidroxi)etil)metilamina, 2-diethylamino)etanol, 2-dimethylamino)etanol, 3-dimethylamino-1-propanol, 3-diethyl-amino-1-propanol, 2-diisopropilamino)etanol y N,N-bis(2-hidroxi)propil)-metilamina; y la amina exclusivamente con grupos amino estéricamente impedidos se selecciona entre 2-amino-2-metil-1-propanol y 1-amino-2-metilpropan-2-ol.
- 10 10. Medio de absorción según la reivindicación 8, en cuyo caso el activador se selecciona entre piperazina, 2-metilpiperazina, N-metilpiperazina, homopiperazina, piperidina, morfolina, 3-metilaminopropilamina y 2-(2-amino)etoxi)etanol.
11. Medio de absorción según una de las reivindicaciones 1 a 6, en cuyo caso la amina comprende al menos una amina primaria y/o secundaria.
- 15 12. Medio de absorción según la reivindicación 11, en cuyo caso la amina primaria y/o secundaria se selecciona entre 2-amino)etanol, N,N-bis(2-hidroxi)etil)amina y N,N-bis(2-hidroxi)propil)amina.
13. Medio de absorción según una de las reivindicaciones precedentes, en cuyo caso la solución acuosa contiene 2 a 5 kmol / m³ de amina.
- 20 14. Método para de una corriente fluida en el que la corriente fluida se pone en contacto con el medio de absorción según una de las reivindicaciones precedentes.
15. Método según la reivindicación 14 para eliminar de modo selectivo sulfuro de hidrógeno.
16. Método según la reivindicación 14 o 15, en cuyo caso la corriente fluida contiene hidrocarburos.
17. Método según una de las reivindicaciones 14 a 16, en cuyo caso el medio de absorción cargado se regenera
- a) calentando,
- 25 b) despresurizando,
- c) destilando por arrastre con un fluido inerte
- o una combinación de dos o de todas estas medidas.

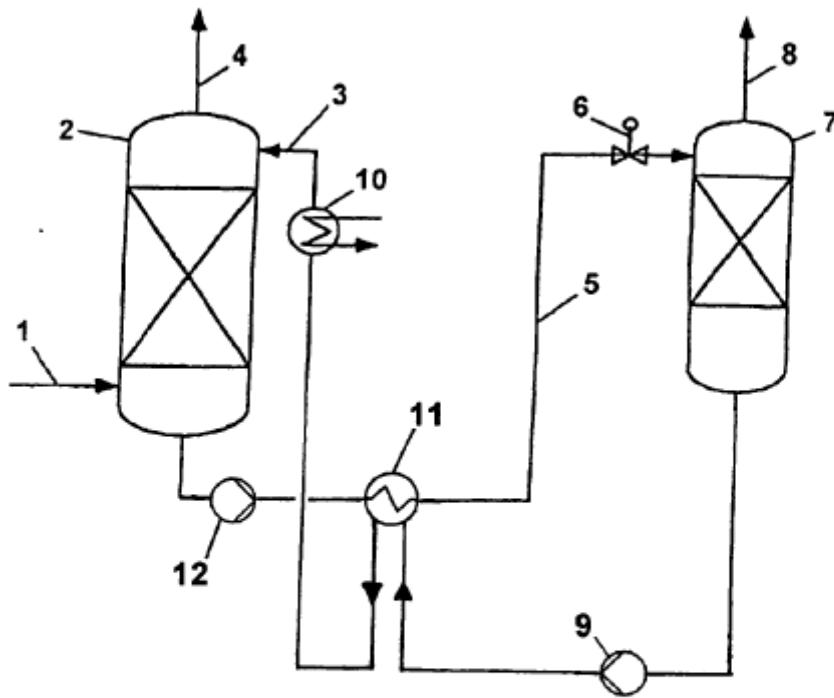


Fig. 1