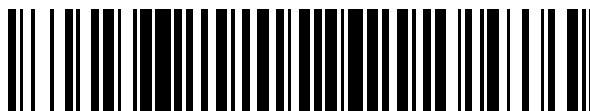


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 428 236**

51 Int. Cl.:

B01D 53/14 (2006.01)

B01D 53/52 (2006.01)

B01D 53/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.01.2010 E 10703826 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013 EP 2391437**

54 Título: **Agente absorbente que contiene aminoácido y promotor ácido para la eliminación de gases ácidos**

30 Prioridad:

29.01.2009 EP 09151655

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

06.11.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**VORBERG, GERALD;
KATZ, TORSTEN;
SIEDER, GEORG;
RIEMANN, CHRISTIAN;
WAGNER, RUPERT;
LICHTFERS, UTE y
DENGLER, ERIKA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 428 236 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).

DESCRIPCION

Agente absorbente que contiene aminoácido y promotor ácido para la eliminación de gases ácidos

La presente invención se refiere a un agente absorbente y a un procedimiento para la eliminación de gases ácidos a partir de una corriente fluida.

5 La eliminación de gases ácidos, como por ejemplo CO₂, H₂S, SO₂, CS₂, HCN, COS o mercaptanos, o corrientes fluidas, como gas natural, gas de refinería, gas de síntesis, es significativa por diferentes motivos. El contenido en compuestos de azufre de gas natural se debe reducir inmediatamente en la fuente de gas natural mediante medidas de elaboración apropiadas, ya que los compuestos de azufre forman ácidos de acción corrosiva en el agua arrastrada concomitantemente con frecuencia por el gas natural. Por lo tanto, para el transporte de gas natural en un oleoducto se deben cumplir valores límite de impurezas que contienen azufre predeterminados. La reducción del contenido en dióxido de carbono es necesaria frecuentemente para el ajuste de un valor de combustión predeterminado.

10 Para la eliminación de gases ácidos se emplean lavados con disoluciones acuosas de bases inorgánicas u orgánicas. En el caso de disolución de gases ácidos en el agente absorbente se forman iones con las bases. El agente absorbente se puede regenerar mediante descompresión a una presión más reducida y/o rectificación, reaccionando de nuevo las especies iónicas para dar gases ácidos y/o destilándose por medio de vapor. Tras el proceso de regeneración se puede reutilizar el agente absorbente.

15 El empleo de sales de aminoácido en agentes absorbentes es conocido en sí. La GB 1 543 748 describe un procedimiento para la eliminación de CO₂ y H₂S a partir de un gas de craqueo bajo empleo de una disolución acuosa de una sal metálica alcalina de un ácido N-dialquil- α -aminomonocarboxílico, como dimetilglicina.

20 La US-A 4 094 957 se da a conocer la eliminación de CO₂ a partir de corrientes de gas con una disolución de absorción, que contiene una sal metálica alcalina básica, una amina con impedimento estérico y un aminoácido, como N,N-dimetilglicina.

25 La EP-A 671 200 describe la eliminación de CO₂ a partir de gases de combustión a presión atmosférica con una disolución acuosa de una sal metálica de aminoácido y piperazina.

La EP-A 134 948 da a conocer un agente absorbente alcalino, cuyo rendimiento de absorción se mejora mediante adición de gases ácidos con valor de pK_a reducido.

También la US 3 042 483, la EP 0 543 774, la EP 0 671 200 y la WO2007/104800, describen procedimientos para la eliminación de gases ácidos, empleándose, entre otras, sales de aminoácidos, o bien promotores.

30 Las sales de aminoácido presentan una energía de absorción elevada para H₂S y CO₂; por consiguiente, también la energía de regeneración a aplicar es elevada. Por lo tanto, los agentes absorbentes a base de sales de aminoácido se han desplazado por aminas, como dietanolamina o metildietanolamina, cuyas energías de regeneración son reducidas.

35 La invención toma como base la tarea de indicar un procedimiento y un agente absorbente para la eliminación de gases ácidos (gases de ácido) a partir de corrientes fluidas, que muestre una demanda de energía de regeneración reducida frente a agentes absorbentes a base de sales de aminoácido, sin reducir sensiblemente la capacidad de absorción de la disolución para gases ácidos.

La tarea se soluciona mediante un agente absorbente para la eliminación de gases ácidos a partir de una corriente de fluido, que comprende una disolución acuosa de

- 40 a) al menos una sal metálica de un ácido aminocarboxílico, y
- b) al menos un promotor ácido, que es seleccionado entre ácidos fosfónicos orgánicos y ésteres parciales de los mismos,

situándose la proporción molar de b) respecto a a) en el intervalo de 0,0005 a 1,0, preferentemente 0,01 a 0,1, en especial 0,02 a 0,09.

45 Las disoluciones de sales de ácido aminocarboxílico presentan propiedades ventajosas como agentes absorbentes: (i) las sales de ácidos aminocarboxílicos no poseen prácticamente presión de vapor, y por lo tanto no son volátiles, en contrapartida a aminas; (ii) la coabsorción de hidrocarburo es más reducida en disoluciones de sales de ácido

aminocarboxílico que en disoluciones de amina; (iii) las sales de ácido aminocarboxílico son más estables frente a descomposición debida a oxígeno; (iv) la capacidad de gas ácido, en especial a bajas presiones parciales de gas ácido, es más elevada que la de las aminas conocidas.

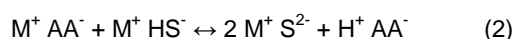
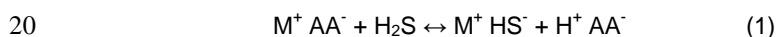
5 En la siguiente tabla se indican las energías de absorción de sulfuro de hidrógeno, o bien dióxido de carbono, para diversas aminas, o bien sales de aminoácido.

Calor de absorción	H ₂ S (kJ/m ³)	CO ₂ (kJ/m ³)
N,N-dimetilglicina, sal potásica (35 %)	1520	2474
N-metilalalina, sal potásica (35 %)	1625	2985
Monoetanolamina (15 %)	1500	1902
Dietanolamina (30 %)	1140	1510
Diisopropanolamina (40 %)	1230	1750
Metildietanolamina (50 %)	1045	1340

10 Las sales de aminoácido presentan energías de absorción más elevadas que las aminas habituales. En el caso de regeneración del agente de absorción se debe aplicar de nuevo energía de absorción para desorber los gases ácidos enlazados. Es decir, la energía de regeneración a aplicar de las sales de aminoácido es más elevada que la de las aminas. En el caso de un aporte energético dado en el dispositivo de desorción se alcanzan, por ejemplo con metildietanolamina, cargas residuales de gas ácido claramente más reducidas, lo que conduce a una concentración residual de gas ácido más reducida del fluido tratado que abandona el dispositivo de absorción.

Ahora se descubrió que mediante adición de un promotor ácido se puede reducir claramente la energía de regeneración a aplicar para disoluciones de sal de ácido aminocarboxílico.

15 Debido a la basicidad más fuerte de disoluciones de sal de ácido aminocarboxílico y a la presencia de cationes metálicos, los gases ácidos absorbidos pueden reaccionar para dar una especie de carga doble, como se ilustra a continuación en el ejemplo de absorción de H₂S (AA = aminoácido; M⁺ =catión metálico). Presumiblemente, la acción del promotor ácido se basa en un desplazamiento del equilibrio de la ecuación (2) de ion sulfuro más difícil de regenerar (S²⁻) a ion hidrogenosulfuro más fácil de regenerar (HS⁻).



25 El promotor ácido es seleccionado de modo apropiado entre ácidos próticos (ácidos de Brönstedt) con un valor de pK_a de menos de 6, en especial menos de 5, o sales de amonio no cuaternizadas de los mismos. En el caso de ácidos con varios grados de disociación, y por consiguiente varios valores de pK_a, se cumple este requisito si uno de los valores de pK_a se sitúa en el intervalo indicado.

En formas de ejecución preferentes, el promotor ácido contiene un ácido polibásico.

En general, el promotor ácido es seleccionado entre ácidos fosfónicos orgánicos y ésteres parciales de los mismos.

Promotores ácidos apropiados son, a modo de ejemplo, ácidos fosfónicos orgánicos, a modo de ejemplo ácidos fosfónicos de la fórmula I

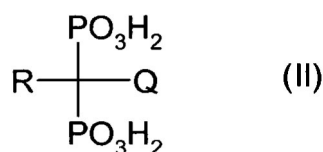


donde R representa alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, que está substituido, en caso dado, por hasta cuatro substituyentes, que son seleccionados, independientemente entre sí, entre carboxi, carboxamido, hidroxilo y amino.

Entre éstos cuentan ácidos alquifosfónicos, como ácido metilfosfónico, ácido propilfosfónico, ácido 2-metilpropilfosfónico, ácido t-butilfosfónico, ácido n-butilfosfónico, ácido 2,3-dimetilbutilfosfónico, ácido octilfosfónico;

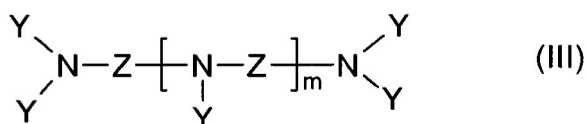
5 ácidos hidroxialquilfosfónicos, como ácido hidroximetilfosfónico, ácido 1-hidroxi-etilfosfónico, ácido 2-hidroxi-etilfosfónico; ácidos arilfosfónicos, como ácido fenilfosfónico, ácido toluilfosfónico, ácido xililfosfónico, ácidos aminoalquilfosfónicos, como ácido aminometilfosfónico, ácido 1-aminoetilfosfónico, ácido 1-dimetilaminoetilfosfónico, ácido 2-aminoetilfosfónico, 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-aminohexilfosfónico, ácido 2-aminooctilfosfónico, ácido 1-aminooctilfosfónico, ácido 1-amino-butilfosfónico; ácidos amidoalquilfosfónicos, como ácido 3-hidroximetilamino-3-oxopropilfosfónico; y ácidos fosfonocarboxílicos, como ácido 2-hidroxi-fosfonoacético y ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico;

ácidos fosfónicos de la fórmula II



donde R representa H o alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, Q representa H, OH o NY₂, e Y representa H o CH₂PO₃H₂, como ácido 1-hidroxi-etano-1,1-difosfónico;

15 ácidos fosfónicos de la fórmula III



20 donde Z representa alquileo con 2 a 6 átomos de carbono, cicloalcanodiilo, fenileno o alquileo con 2 a 6 átomos de carbono, que está interrumpido por ciclo-alcanodiilo o fenileno, Y representa CH₂PO₃H₂, y m representa 0 a 4, 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 con 1 a 6 átomos de carbono, hidroxialquilo con 2 a 6 átomos de carbono o Y, e Y representa CH₂PO₃H₂, como ácido nitrilo-tris(metilenfosfónico) y ácido 2-hidroxi-etiliminobis(metilenfosfónico).

25 Entre los ácidos fosfónicos son preferentes ácido 2-hidroxi-fosfonoacético, ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico, ácido 1-hidroxi-etano-1,1-difosfónico, ácido etilendiamino-tetra-(metilenfosfónico), ácido dietilentriamin-penta(metilenfosfónico), ácido bis(hexametilen)triamin-penta(metilenfosfónico) y ácido nitrilo-tris(metilen-fosfónico), de los cuales es especialmente preferente ácido 1-hidroxi-etano-1,1-difosfónico.

30 El promotor ácido se añade preferentemente en forma del ácido libre a la disolución de sal de ácido aminocarboxílico.

Alternativamente, el promotor ácido se puede emplear en forma de una sal de amonio no cuaternaria, es decir, como sal de amonio (sal de NH₄⁺), o sal de un ion amonio primario, secundario o terciario. Bajo las condiciones de regeneración del agente de absorción, a partir de la sal de amonio no cuaternaria se puede generar el ácido libre. Sales de amonio apropiadas son las especies protonadas de alquilaminas y/o alcanolaminas primarias, secundarias o terciarias. Las alcanolaminas contienen al menos un átomo de nitrógeno, que está substituido por al menos un grupo hidroxialquilo, en especial un grupo hidroxialquilo con 2 a 3 átomos de carbono, en la mayor parte de los casos un grupo 2-hidroxi-etilo o 2-hidroxi-propilo. Las alcanolaminas apropiadas son seleccionadas, por ejemplo, entre monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), diisopropanolamina, trietanolamina (TEA), dietanolamina (DEEA), aminoetoxietanol (AEE), dimetilaminopropanol (DIMAP) y metildietanolamina (MDEA), metildiisopropanolamina (MDIPA), 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), 2-amino-1-butanol (2-AB), o mezclas de los mismos.

El ácido aminocarboxílico es seleccionado preferentemente entre α-aminoácidos, β-aminoácidos, γ-aminoácidos, δ-aminoácidos, ε-aminoácidos, ζ-aminoácidos.

Acidos aminocarboxílicos apropiados son, a modo de ejemplo,

5 α -aminoácidos, como glicina (ácido aminoacético), N-metilglicina (ácido N-metilaminoacético, sarcosina), N,N-dimetilglicina (ácido dimetilaminoacético), N-etilglicina, N,N-dietilglicina, alanina (ácido 2-aminopropiónico), N-metilalanina (ácido 2-(metilamino)-propiónico), N,N-dimetilalanina, N-etilalanina, 2-metilalanina (ácido 2-amino-isobutírico), leucina (ácido 2-amino-4-metil-1-pentanoico), N-metilleucina, N,N-di-metilleucina, isoleucina (ácido 1-amino-2-metilpentanoico), N-metilisoleucina, N,N-di-metilisoleucina, valina (ácido 2-aminoisovalérico), α -metilvalina (ácido 2-amino-2-metilisovalérico), N-metilvalina (ácido 2-metilaminoisovalérico), N,N-dimetilvalina, prolina (ácido pirrolidin-2-carboxílico), N-metilprolina, serina (ácido 2-amino-3-hidroxi-1-propanoico), N-metilserina, N,N-dimetilserina, ácido 2-(metilamino)-isobutírico, ácido piperidin-2-carboxílico, ácido N-metil-piperidin-2-carboxílico;

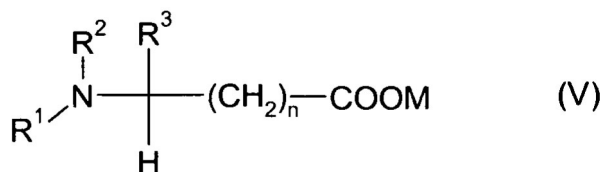
10 β -aminoácidos, como ácido 3-aminopropiónico (β -alanina), ácido 3-metilaminopropiónico, ácido 3-dimetilaminopropiónico, ácido iminodipropiónico, ácido N-metiliminodipropiónico, ácido piperidin-3-carboxílico, ácido N-metil-piperidin-3-carboxílico;

γ -aminoácidos, como ácido 4-aminobutírico, ácido 4-metilaminobutírico, ácido 4-dimetil-aminobutírico, o ácidos aminocarboxílicos, como ácido piperidin-4-carboxílico, ácido N-metil-piperidin-4-carboxílico.

15 Son especialmente apropiados ácidos N-mono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono-aminocarboxílicos, y ácidos N,N-di-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono-aminocarboxílicos, en especial ácidos N-mono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono- α -aminocarboxílicos y ácidos N,N-di-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono- α -aminocarboxílicos.

20 Por regla general, la sal metálica es una sal metálica alcalina o alcalinotérrea, preferentemente una sal metálica alcalina, como una sal sódica o potásica, de las cuales son preferentes sales potásicas en la mayor parte de los casos.

Las sales metálicas preferentes de un ácido aminocarboxílico son aquellas de la fórmula general V



donde R^1 , R^2 y R^3 , independientemente entre sí, representan H o alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, M representa Na o K, y n representa un número entero de 0 a 5.

25 Las sales metálicas de ácidos aminocarboxílicos especialmente preferentes son la sal potásica de dimetilglicina o N-metilalanina.

En general, la disolución acuosa contiene 2 a 5 kmol/m³, en especial 3,5 a 4,5 kmol/m³ de sal metálica de ácido aminocarboxílico.

30 El agente de absorción puede contener también aditivos, como inhibidores de corrosión, enzimas, etc. En general, la cantidad de tales aditivos se sitúa en el intervalo de aproximadamente un 0,01 - 3 % en peso de agente de absorción.

La invención se refiere además a un procedimiento para la eliminación de gases ácidos a partir de una corriente de fluido, en el que la corriente de fluido se pone en contacto con el agente de absorción definido anteriormente.

Por regla general, el agente de absorción cargado se regenera mediante

- 35
- a) calentamiento,
 - b) descompresión,
 - c) rectificación con un fluido inerte,

o una combinación de dos o todas estas medidas.

40 El procedimiento, o bien el agente de absorción según la invención, es apropiado para el tratamiento de fluidos, en especial corrientes de gas de todo tipo. En el caso de gases ácidos se trata en especial de CO₂, H₂S, COS y

mercaptanos. Además se pueden eliminar también SO₃, SO₂, CS₂ y HCN. Fluidos que contienen los gases ácidos son, por una parte, gases, como gas natural, gas de síntesis, gas de horno de coquefacción, gas de disociación, gas de gasificación de carbón, gas de circulación, gases de depósito y gases de combustión, y por otra parte líquidos esencialmente no miscibles con el agente de absorción, como LPG (Liquefied Petroleum Gas) o NGL (Natural Gas Liquids). El procedimiento, o bien agente de absorción según la invención es especialmente apropiado para el tratamiento de corrientes de fluido que contienen hidrocarburos. Los hidrocarburos contenidos son, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos, como hidrocarburos con 1 a 4 átomos de carbono, como metano, hidrocarburos insaturados, como etileno o propileno, o hidrocarburos aromáticos, como benceno, tolueno o xileno. El procedimiento, o bien agente de absorción según la invención, es especialmente apropiado para la eliminación de CO₂ y H₂S.

10 En formas de ejecución preferentes, la corriente de fluido es una

(i) corriente de fluido que contiene hidrógeno o corriente de fluido que contiene hidrógeno y dióxido de carbono; entre éstos cuentan gases de síntesis, que se pueden obtener, por ejemplo, mediante gasificación de carbón o craqueo de vapor, y están sometidos, en caso dado, a una reacción de Shift de agua gaseosa; los gases de síntesis se emplean, por ejemplo, para la obtención de amoniaco, metanol, formaldehído, ácido acético, urea, para la síntesis de Fischer-Tropsch, o para la obtención de energía en un proceso Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC);

(ii) corriente de fluido que contiene hidrocarburos; entre éstos cuentan, además de gas natural, gases de escape de diversos procesos de refinería, como Tailgas Unit (TGU), de un visbreaker (VDU), de un craqueador catalítico (LRCUU/FCC), de un hidrocraqueador (HCU), de una instalación de tratamiento con hidrógeno (HDS/HTU), de una instalación de coquefacción (DCU), de una destilación atmosférica (CDU), o de una instalación de tratamiento de líquido (por ejemplo LPG).

El procedimiento según la invención es apropiado para la eliminación selectiva de sulfuro de hidrógeno frente a CO₂. Se entiende por "eliminación selectiva de sulfuro de hidrógeno" que se cumple la siguiente inecuación.

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

donde $c(\text{H}_2\text{S})_{\text{alimentación}}$ significa la concentración de H₂S en el fluido de partida, $c(\text{H}_2\text{S})_{\text{tratado}}$ significa la concentración en el fluido tratado, $c(\text{CO}_2)_{\text{alimentación}}$ significa la concentración de CO₂ en el fluido de partida, y $c(\text{CO}_2)_{\text{tratado}}$ significa la concentración de CO₂ en el fluido tratado.

La eliminación selectiva de H₂S es ventajosa, por ejemplo, a) para el cumplimiento de una especificación de H₂S predeterminada si se ha alcanzado ya la aptitud para carga total de gas ácido del agente de absorción, y b) para el ajuste de una proporción de H₂S/CO₂ en la corriente de gas ácido, que se libera en la regeneración del agente de absorción, y que se conduce típicamente en una instalación Claus. Una corriente de gas ácido con proporción de H₂S/CO₂ más elevada presenta un valor de combustión mayor, e inhibe la formación de COS (a partir de CO₂), que reduce el período de aplicación del catalizador Claus.

En el procedimiento según la invención, el fluido de partida (gas crudo) rico en componentes gaseosos ácidos se pone en contacto con el agente de absorción en un paso de absorción en un absorbedor, mediante lo cual los componentes gaseosos ácidos se eliminan por lavado al menos parcialmente.

Como absorbedor actúa preferentemente un dispositivo de lavado empleado en procedimientos de lavado de gas habituales. Dispositivos de lavado apropiados son, a modo de ejemplo, cuerpos de relleno, columnas de empaquetadura y platos, contactores de membrana, lavadores de corriente radial, lavadores de chorro, lavadores Venturi, y lavadores pulverizadores de rotación, preferentemente columnas de empaquetadura, cuerpos de relleno y platos, de modo especialmente preferente columnas de platos y cuerpos de relleno. En este caso, el tratamiento de la corriente de fluido con el agente de absorción se efectúa preferentemente en una columna en contracorriente. En este caso, el fluido se alimenta en general en la zona inferior, y el agente de absorción se alimenta en la zona superior de la columna. En la columna de platos están incorporados platos perforados, de burbujas o de válvula, a través de los cuales circula el líquido. Las columnas de cuerpos de relleno se pueden cargar con diferentes cuerpos moldeados. El intercambio de calor y substancias se mejoran mediante el aumento de la superficie, debido a los

cuerpos moldeados, en la mayor parte de los casos de aproximadamente 25 a 80 mm de tamaño. Son ejemplos conocidos el anillo Raschig (un cilindro hueco), anillo Pall, anillo Hiflow, silla de montar Intalox y similares. Los cuerpos de relleno se pueden introducir ordenados, pero también de manera irregular (como apilado) en la columna. Como materiales entran en consideración vidrio, cerámica, metal y materiales sintéticos. Empaquetaduras estructuradas son un perfeccionamiento de los cuerpos moldeados ordenados. Estas presentan una estructura de forma regular. De este modo, en el caso de empaquetaduras es posible reducir pérdidas de presión en la circulación de gas. Existen diversas realizaciones de empaquetaduras, por ejemplo empaquetaduras de tejido o chapa. Como material se pueden emplear metal, material sintético, vidrio y cerámica.

La temperatura del agente de absorción en el paso de absorción asciende en general a aproximadamente 30 hasta 100°C, en el caso de empleo de una columna a modo de ejemplo 30 a 70°C en la cabeza de la columna, y 50 a 100°C en el fondo de la columna. La presión total en el paso de absorción asciende en general a aproximadamente 1 hasta 120 bar, de modo preferente aproximadamente 10 a 100 bar.

Se obtiene un gas producto (gas puro) pobre en componentes gaseosos ácidos, es decir, empobrecido en estos componentes, y un agente de absorción cargado con componentes gaseosos ácidos. El procedimiento según la invención puede comprender uno o varios, en especial dos pasos de absorción sucesivos. La absorción se puede llevar a cabo en varios pasos parciales sucesivos, poniéndose en contacto el gas crudo que contiene los componentes gaseosos ácidos respectivamente con una corriente parcial de agente de absorción en cada uno de los pasos parciales. El agente de absorción con el que se pone en contacto el gas crudo, puede estar ya cargado parcialmente con gases ácidos, es decir, a modo de ejemplo se puede tratar de un agente de absorción que se devolvió al primer paso de absorción a partir de un paso de absorción siguiente, o de un agente de absorción parcialmente regenerado. Respecto a la puesta en práctica de la absorción de dos etapas se hace referencia a los documentos EP-A 0 159 495, EP-A 0 20 190 434, EP-A 0 359 991 y WO 00100271.

Según una forma de ejecución preferente, el procedimiento según la invención se lleva a cabo de modo que el fluido que contiene los gases ácidos se trata en primer lugar con el agente de absorción a una temperatura de 40 a 100°C, preferentemente 50 a 90°C, y en especial 60 a 90°C, en un primer paso de absorción. El fluido empobrecido en gases ácidos se trata entonces con el agente de absorción a una temperatura de 30 a 90°C, preferentemente 40 a 80°C, y en especial 50 a 80°C, en un segundo paso de absorción. En este caso, la temperatura es 5 a 20°C más reducida que en la primera etapa de absorción.

A partir del agente de absorción cargado con los componentes gaseosos ácidos, los componentes gaseosos ácidos se pueden liberar de modo habitual (análogamente a las publicaciones citadas a continuación) en un paso de regeneración, obteniéndose un agente de absorción regenerado. En el paso de absorción se reduce la carga del agente de absorción, y el agente de absorción regenerado obtenido se devuelve al paso de absorción preferentemente a continuación.

En general, el paso de regeneración comprende al menos una descompresión del agente de absorción cargado de una presión elevada, como la que domina en la puesta en práctica del paso de absorción, a una presión más reducida. La descompresión se puede efectuar, a modo de ejemplo, por medio de una válvula de estrangulamiento y/o una turbina de descompresión. La regeneración con una etapa de descompresión se describe, a modo de ejemplo, en los documentos US 4 537 753 y la US 4 553 984.

La liberación de los componentes gaseosos ácidos en el paso de regeneración se puede efectuar, a modo de ejemplo, en una columna de descompresión, por ejemplo un depósito flash incorporado en posición vertical u horizontal, o una columna en contracorriente con elementos de inserción.

En el caso de la columna de regeneración se puede tratar igualmente de una columna de cuerpos de relleno, empaquetadura o platos. La columna de regeneración presenta un calentador en la cola, por ejemplo un evaporador de circulación forzada con bomba de trasiego. La columna de regeneración presenta en la cabeza una salida para los gases ácidos liberados. Los vapores de agente de absorción arrastrados concomitantemente se condensan en un condensador y se devuelven a la columna.

Se pueden conectar varias columnas de descompresión sucesivamente, en las que se regenera a diferentes presiones. A modo de ejemplo, en una columna de descompresión previa se puede regenerar a presión elevada, que se sitúa típicamente unos 1,5 bar por encima de la presión parcial de los componentes gaseosos ácidos en el paso de absorción, y en una columna de descompresión principal a presión reducida, a modo de ejemplo 1 a 2 bar absolutos. La regeneración con dos o más etapas de descompresión se describe en los documentos 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 de procedimiento con dos etapas de descompresión a baja presión (1 a 2 bar absolutos), en la que se calienta el líquido de absorción regenerado parcialmente en la primera etapa de descompresión a baja presión, y en la que se prevé, en caso dado antes de la primera etapa de descompresión a baja presión, una etapa de

5 descompresión a presión media, en la que se descomprime a al menos 3 bar, se describe en la DE 100 28 637. En este caso, el líquido de absorción cargado se descomprime en primer lugar a una presión de 1 a 2 bar (absolutos). A continuación se calienta el líquido de absorción regenerado parcialmente en un cambiador de calor, y después se descomprime de nuevo a una presión de 1 a 2 bar (absolutos) en una segunda etapa de descompresión a baja presión.

La última etapa de descompresión se puede llevar a cabo también bajo vacío, que se genera, a modo de ejemplo, por medio de un chorro de vapor de agua, en caso dado en combinación con un aparato mecánico de generación de vacío, como se describe en la EP-A 0 159 495, la EP-A 0 202 600, la EP-A 0 190 434 y la EP-A 0 121 109 (US 4 551 158).

10 Debido al ajuste óptimo del contenido en componentes de amina, el agente de absorción según la invención presenta una elevada capacidad de carga con gases ácidos, que también se pueden desorber fácilmente de nuevo. De este modo, en el procedimiento según la invención se puede reducir significativamente el consumo de energía y la circulación de disolvente.

La invención se explica más detalladamente por medio del dibujo adjunto y del siguiente ejemplo.

15 La figura 1 es una representación esquemática de una instalación apropiada para la puesta en práctica del procedimiento según la invención.

20 Según la figura 1, a través de un conducto de alimentación 1 se pone en contacto en contracorriente un gas tratado previamente de modo apropiado, que contiene gases ácidos, en un absorbedor 2 con el agente de absorción regenerado, que se alimenta a través del conducto de agente de absorción 3. El agente de absorción elimina gases ácidos mediante absorción a partir del gas; en este caso, a través de un conducto de gas de escape 4 se obtiene un gas puro pobre en gases ácidos.

25 A través de un conducto de agente de absorción 5, una bomba 12, un cambiador de calor disolvente-disolvente 11, en el que el agente de absorción cargado con gas ácido se calienta con el calor del agente de absorción regenerado, que sale de la cola de la columna de desorción 7, y una válvula de estrangulamiento 6, el agente de absorción cargado con gas ácido se alimenta a una columna de desorción 7. En la parte inferior de la columna de desorción 7, el agente de absorción cargado se calienta por medio de un calentador (no representado), y se regenera. El gas ácido liberado en este caso abandona la columna de desorción 7 a través del conducto de gas de escape 8. El agente de absorción regenerado se alimenta de nuevo a la columna de absorción 2 por medio de una bomba 9 a través del cambiador de calor disolvente-disolvente 11, en el que el agente de absorción regenerado calienta, y en este caso incluso enfría el agente de absorción cargado con gas ácido, y un cambiador de calor 10.

Ejemplo

Se obtiene una disolución al 39 % en peso de N,N-dimetilglicina, sal potásica. Se mezclaron alícuotas de 200 ml con ácido fosfórico al 1 % en peso (H_2PO_4), o bien un 2 % en peso de ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP). Una alícuota adicional sirvió como control.

35 Las tres disoluciones se cargaron con H_2S a 50°C a presión normal hasta equilibrio. La carga de equilibrio de H_2S se determinó mediante titración potenciométrica frente a nitrato de plata.

40 A continuación, las disoluciones se llevaron a ebullición en un baño de aceite a una temperatura constante de 100°C en un matraz Erlenmeyer con refrigerante de reflujo superpuesto para la simulación del proceso de regeneración. En este caso se borbotearon respectivamente 10 NI/h de gas de nitrógeno a través del líquido, para mejorar el intercambio entre fase gaseosa y líquida, y para eliminar el H_2S liberado a través del refrigerador.

Tras determinados intervalos de tiempo se extrajeron respectivamente muestras de 20 ml, y se determinó de nuevo el contenido en H_2S mediante titración potenciométrica frente a nitrato de plata. Los resultados se reúnen en la siguiente tabla.

ES 2 428 236 T3

Ejemplo	1 (comparativo)	2 (comparativo)	3
Promotor	Sin	H ₃ PO ₄	HEDP
Carga de equilibrio de H ₂ S a 50°C [Nm ³] _{H₂S} /t	54,41	50,83	57,17
Carga de H ₂ S referida a valor inicial [%] después de			
0 min	100,0	100,0	100,0
15 min	50,0	51,1	58,3
45 min	33,7	32,5	27,1
105 min	21,7	21,0	13,7
225 min	14,5	10,9	3,6
405 min	6,6	3,5	0,4

5 De los resultados del ensayo se desprende que se consigue una regeneración a una carga residual predeterminada (por ejemplo menos de un 10 %) en los ejemplos 2 y 3 (con promotor ácido) más rápidamente que en el ejemplo comparativo 1. Ya que en el dispositivo de ensayo seleccionado la alimentación de energía es proporcional al producto de la corriente de calor constante y el tiempo, la energía de regeneración necesaria es más reducida en los ejemplos 2 y 3.

REIVINDICACIONES

- 1.- Agente de absorción para la eliminación de gases ácidos a partir de una corriente de fluido, que comprende una disolución acuosa
- a) al menos una sal metálica de un ácido aminocarboxílico, y
- 5 b) al menos un promotor ácido, que es seleccionado entre ácidos fosfónicos orgánicos y ésteres parciales de los mismos,
- situándose la proporción molar de b) respecto a a) en el intervalo de 0,0005 a 1,0.
- 2.- Agente de absorción según la reivindicación 1, seleccionándose el promotor ácido entre ácidos próticos con un valor de pK_a de menos de 6, o sales de amonio no cuaternarias de los mismos.
- 10 3.- Agente de absorción según la reivindicación 1 o 2, comprendiendo el promotor ácido un ácido polibásico.
- 4.- Agente de absorción según una de las reivindicaciones precedentes, comprendiendo el promotor ácido ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico.
- 5.- Agente de absorción según una de las reivindicaciones precedentes, siendo seleccionado el ácido aminocarboxílico entre α -aminoácidos, β -aminoácidos, γ -aminoácidos, δ -aminoácidos, ϵ -aminoácidos y ζ -aminoácidos.
- 15 6.- Agente de absorción según una de las reivindicaciones precedentes, siendo el ácido aminocarboxílico un ácido N-mono-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono-aminocarboxílico o un ácido N,N-di-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono-aminocarboxílico.
- 7.- Agente de absorción según una de las reivindicaciones precedentes, siendo la sal metálica de ácido aminocarboxílico la sal potásica de dimetilglicina o N-metilalanina.
- 20 8.- Agente de absorción según una de las reivindicaciones precedentes, conteniendo la disolución acuosa 2 a 5 kmol/m³ de sal metálica de ácido aminocarboxílico.
- 9.- Procedimiento para la eliminación de gases ácidos a partir de una corriente de fluido, en el que la corriente de fluido se pone en contacto con agente absorbente según una de las reivindicaciones precedentes.
- 25 10.- Procedimiento según la reivindicación 9 para la eliminación selectiva de sulfuro de hidrógeno.
- 11.- Procedimiento según la reivindicación 9 o 10, conteniendo la corriente de fluido hidrocarburos.
- 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 11, regenerándose el agente de absorción cargado mediante
- a) calentamiento,
- 30 b) descompresión,
- c) rectificación con un fluido inerte,
- o una combinación de dos o todas estas medidas.

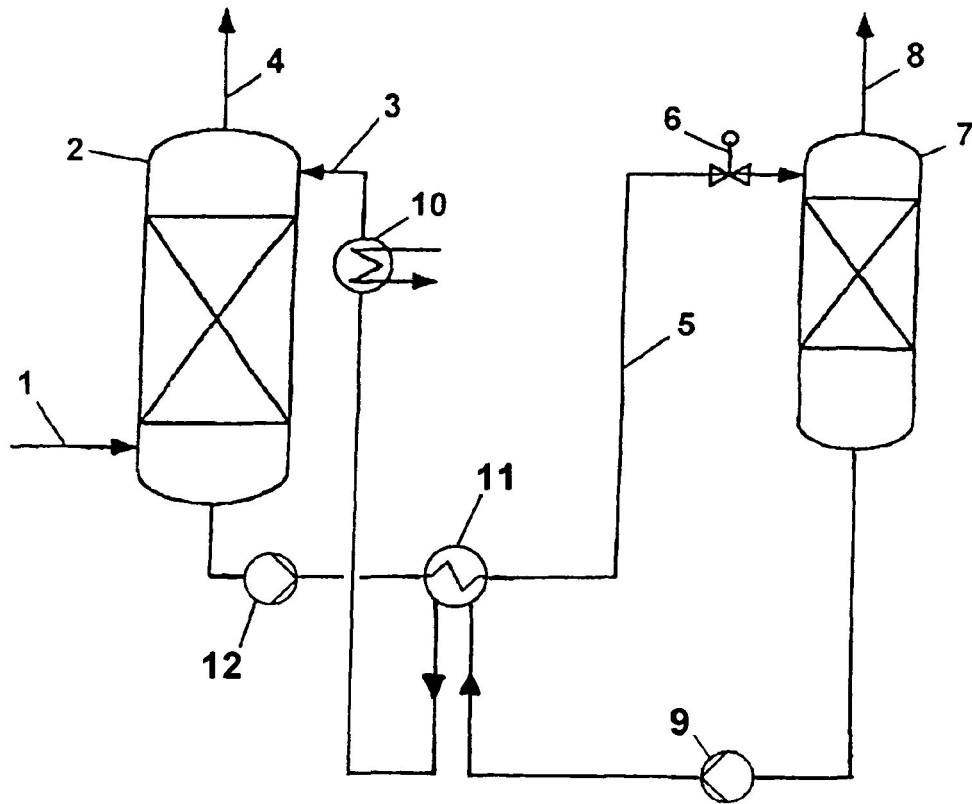


Fig. 1