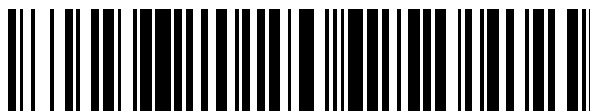


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 521 624**

51 Int. Cl.:

C07C 213/00 (2006.01)

C07C 215/00 (2006.01)

C07C 217/00 (2006.01)

B01D 53/54 (2006.01)

C09K 3/00 (2006.01)

B01D 53/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.07.2006 E 06800283 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.08.2014 EP 1919855**

54 Título: **Alquilamino alquiloxi (alcohol) monoalquil éter para procedimiento de lavado de gas ácido**

30 Prioridad:

09.08.2005 US 706614 P

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

13.11.2014

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING
COMPANY (100.0%)
1545 ROUTE 22 EAST, P.O. BOX 900
ANNANDALE, NJ 08801-0900, US**

72 Inventor/es:

**SISKIN, MICHAEL;
MOZELESKI, EDMUND JOHN;
FEDICH, ROBERT BASIL y
WANG, FRANK CHENG-YU**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 521 624 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

Alquilamino alquiloxi (alcohol) monoalquil éter para procedimiento de lavado de gas ácido

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a una composición absorbente y a un procedimiento para la absorción selectiva de uno o más componentes ácidos gaseosos a partir de una mezcla normalmente gaseosa que contiene dicho componente o componentes ácidos gaseosos y componentes no ácidos gaseosos y CO₂ usando la composición absorbente.

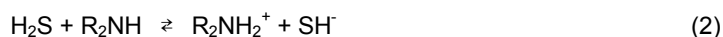
Descripción de la técnica relacionada

- 10 Es bien conocido en la técnica cómo tratar gases y líquidos, tales como mezclas que contienen gases ácidos que incluyen CO₂, H₂S, CS₂, HCN, COS y derivados oxigenados y azufrados de hidrocarburos de C₁ a C₄ con disoluciones amínicas, para eliminar estos gases ácidos. La amina habitualmente entra en contacto con los gases ácidos y los líquidos como una disolución acuosa que contiene la amina en una torre absorbente, entrando en contacto la disolución de amina acuosa a contracorriente con el fluido ácido.

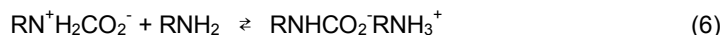
- 15 El tratamiento de mezcla de gases ácidos que contienen, entre otros, CO₂ y H₂S, con disoluciones de aminas da típicamente como resultado la eliminación simultánea de cantidades sustanciales tanto del CO₂ como de H₂S. Por ejemplo, en uno de tales procedimientos, denominado generalmente como el "procedimiento de amina acuosa", se emplean disoluciones amínicas relativamente concentradas. Una mejora reciente de este procedimiento implica el uso de aminas estéricamente impedidas, tal como se describe en el documento USP 4.112.052, para obtener la eliminación casi total de gases ácidos tales como CO₂ y H₂S. Este tipo de procedimiento se puede usar cuando las presiones parciales del CO₂ y de los gases relacionados son bajas. Otros procedimientos usados a menudo para aplicaciones especializadas cuando la presión parcial de CO₂ es extremadamente elevada y/o cuando hay muchos gases ácidos, por ejemplo H₂S, COS, CH₃SH y CS₂, implica el uso de una amina en combinación con un absorbente físico, generalmente denominado como el "procedimiento de disolvente no acuoso". Una mejora de este procedimiento implica el uso de aminas estéricamente impedidas y disolventes orgánicos como el absorbente físico, tal como se describe en el documento USP 4.112.051.

- 20 Sin embargo, a menudo es deseable tratar mezclas de gases ácidos que contienen tanto CO₂ como H₂S para eliminar selectivamente el H₂S de la mezcla, minimizando de ese modo la eliminación del CO₂. La eliminación selectiva de H₂S da como resultado una relación H₂S/CO₂ relativamente elevada en el gas ácido separado, lo que simplifica la conversión de H₂S en azufre elemental usando el proceso de Claus.

- 25 Las reacciones típicas de aminas secundarias y terciarias acuosas con CO₂ y H₂S se pueden representar según lo siguiente:



- 35
$$\text{CO}_2 + \text{R}_3\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{R}_3\text{NH}^+ + \text{HCO}_3^- \quad (3)$$



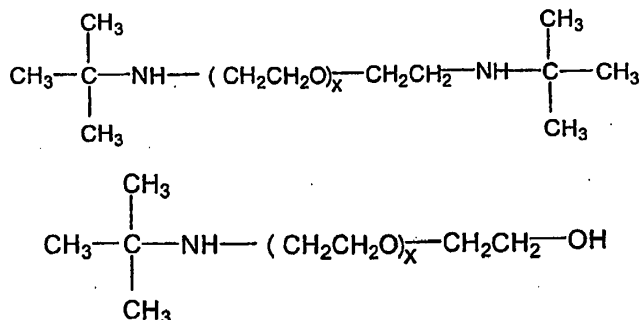
- 40 en las que cada R es un radical orgánico que puede ser igual o diferente y puede estar sustituido con un grupo hidroxilo. Las reacciones anteriores son reversibles, y de este modo las presiones parciales tanto de CO₂ como de H₂S son importantes a la hora de determinar el grado al cual se producen las reacciones anteriores.

- Mientras que la eliminación selectiva de H₂S es aplicable a un número de operaciones de tratamiento de gases, incluyendo el tratamiento de gases de hidrocarburos procedentes de la pirólisis de pizarra, gas de refinería y gas natural que tienen una relación H₂S/CO₂ baja, es particularmente deseable en el tratamiento de gases en los que la presión parcial de H₂S es relativamente baja en comparación con la de CO₂, debido a que la capacidad de una amina para absorber H₂S de los gases de este último tipo es muy baja. Los ejemplos de gases con presiones parciales relativamente bajas de H₂S incluyen gases sintéticos obtenidos por gasificación del carbón, gas de cola de las plantas de azufre y gases de combustible de pocos julios encontrados en refinerías en las que el aceite residual pesado se convierte térmicamente en líquidos y gases de menores pesos moleculares.

- 50 Aunque se sabe que las disoluciones de aminas primarias y secundarias tales como monoetanolamina (MEA),

número entero positivo que oscila de 1 a 10. Estos compuestos son útiles en la eliminación selectiva de H₂S de mezclas gaseosas que contienen H₂S y CO₂.

El documento USP 4.894.178 enseña una mezcla de dos aminas muy impedidas con la siguiente fórmula:



5 siendo x un número entero que oscila de 2 a 6, y oscilando la relación en peso de la primera amina a la segunda amina de 0,43:1 a 2,3:1. Esta mezcla se puede preparar en la síntesis de una etapa, mediante la terc-butilaminación catalítica del polialqueni éter glicol, HO-(CH₂CH₂O)_x-CH₂CH₂-OH. Por ejemplo, se puede obtener una mezcla de bis(terc-butilaminoetoxi)etano (BTEE) y etoxietoxietanol-terc-butilamina (EEETB) mediante la terc-butilaminación catalítica de trietilenglicol.

Descripción de las figuras

La Figura 1 es un diagrama de flujo que ilustra una unidad de absorción-regeneración para la eliminación selectiva de H₂S de corrientes gaseosas que contienen H₂S y CO₂.

La Figura 2 presenta el efecto de la temperatura sobre la síntesis de metoxietoxietanol-t-butilamina a partir de t-butilamina y éter monometílico de dietilenglicol.

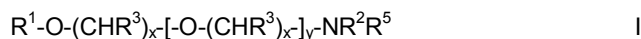
La Figura 3 compara el nivel de producción de producto a partir de la reacción catalítica de dietilenglicol encaperuzado con metilo, etilo y butilo y trietilenglicol encaperuzado con monometilo con t-butilamina a 225°C.

La Figura 4 compara el nivel de producción de producto de la reacción catalítica de trietilenglicol y trietilenglicol encaperuzado con monometilo con t-butilamina a 225°C.

Sumario de la invención

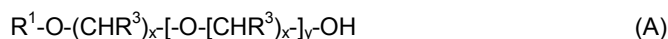
La presente invención se refiere a un absorbente obtenido mediante la alquilaminación catalítica de un alquiloxi glicol de cadena corta, encaperuzado en el extremo, es decir, un alquiloxi alcohol monoalquiléter, o un polialquilenglicol de cadena larga, los cuales resisten ambos la ciclación, al absorbente per se, y al uso de tal absorbente para la absorción selectiva de uno o más componentes ácidos gaseosos (por ejemplo, H₂S) de mezclas gaseosas que contienen dicho componente o componentes ácidos gaseosos y componentes no ácidos gaseosos y CO₂.

En una primera realización, esta invención proporciona un absorbente para la eliminación selectiva de componentes ácidos gaseosos de una mezcla gaseosa que contiene dichos componentes ácidos gaseosos y componentes no ácidos gaseosos y CO₂, comprendiendo el absorbente materiales de la fórmula



en la que x es 2 ó 3; y es 1 ó 2; R¹ es un alquilo de C1-C9; R² es un alquilo lineal o ramificado de C3-C9, en la que N está unido a R² a través de un átomo de carbono secundario o terciario de R²; R³ es hidrógeno, y R⁵ es hidrógeno.

En una segunda realización, la presente invención proporciona un método para producir el absorbente de la reivindicación 1 haciendo reaccionar catalíticamente un alquiloxi alcohol de la fórmula

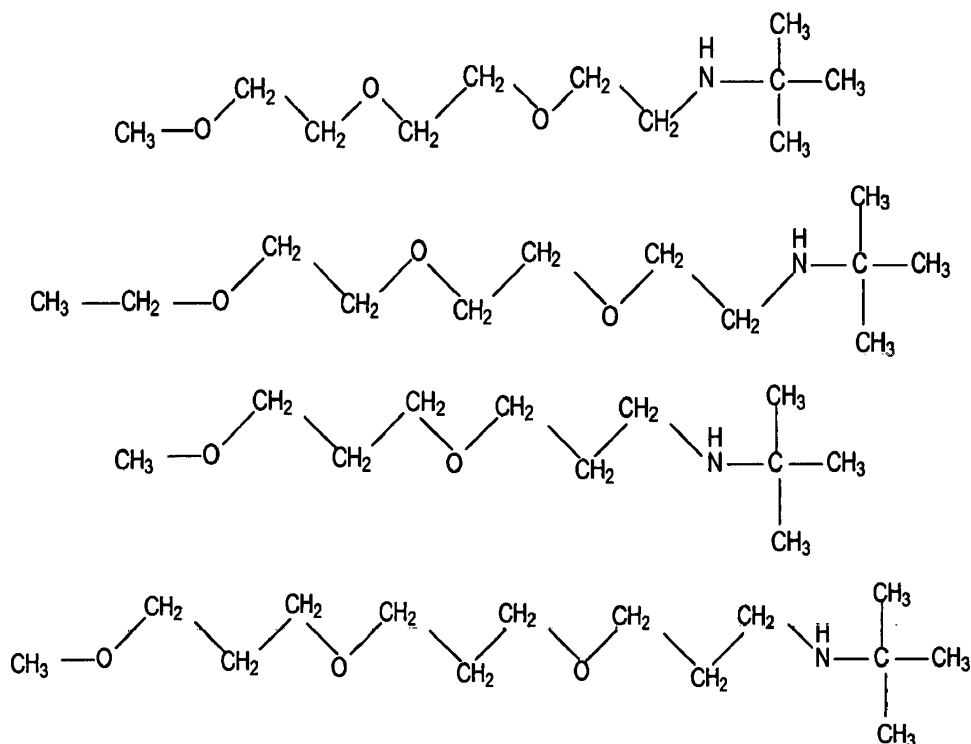


con una alquilamina de la fórmula



en las que R¹, R², R³, R⁵, x e y son como se definen anteriormente.

La presente invención también proporciona tales absorbentes y métodos como se definen en cualquiera de las reivindicaciones 3 a 10 que se acompañan.



- 5 El procedimiento de aminación catalítica de la síntesis de una etapa aquí se lleva a cabo bajo presión de hidrógeno a una temperatura que oscila de 160°C a 425°C, preferiblemente de 180°C a 400°C, y lo más preferible de 190°C a 250°C. La presión en el reactor puede oscilar de 345 a 20684 kPag (50 a 3000 psig), preferiblemente de 689 a 6895 kPag (100 a 1000 psig), y lo más preferible de 1034 a 5171 kPag (150 a 750 psig).
- 10 El reactor usado puede incluir cualquier vasija adecuada capaz de soportar las presiones necesarias para llevar a cabo el procedimiento de aminación. Preferiblemente, en la aminación, los agentes reaccionantes se hacen pasar sobre un lecho fijo del catalizador, ya sea concurrentemente o a contracorriente. Otros reactores adecuados para uso aquí incluyen reactores de lecho móvil y reactores agitados continuos. Por ejemplo, en un reactor agitado continuo, el catalizador se hace circular y los agentes reaccionantes y el producto de la reacción se hacen pasar a través de la vasija de reacción a una velocidad controlada.
- 15 El catalizador de la hidrogenación usado en el procedimiento de aminación aquí puede incluir cualquiera de los catalizadores de hidrogenación conocidos. Los catalizadores de hidrogenación ilustrativos incluyen platino, paladio y otros metales nobles tales como rutenio, rodio, osmio e iridio, depositados sobre soportes inertes tales como carbono, sílice, alúmina u otros óxidos refractarios, níquel Raney, níquel sobre kieselguhr, níquel sobre soporte inerte, níquel masivo o níquel-cobalto o níquel-cobalto-cobre coprecipitados con sílice y/o sales de aluminio que tienen soportes de alúmina o kieselguhr. Los catalizadores preferidos incluyen níquel coprecipitado, níquel-cobalto, y níquel-cobalto-cobre soportados sobre sílice, alúmina o una mezcla de los mismos. También se prefiere platino soportado sobre alúmina. Todavía más preferidos son los catalizadores que tienen concentraciones crecientes de níquel, 40% a 70% de níquel, en peso. Puesto que los catalizadores preferidos incluyen aquellos catalizadores de hidrogenación coprecipitados de metales masivos descritos en las patentes U.S. n^{os} 3.697.445; 4.251.394; 4.251.672; 4.263.173; 4.263.225; 4.273.680; 4.273.939; 4.307.248; 4.318.829; y los catalizadores coprecipitados metálicos que contienen aluminio y sílice descritos y reivindicados en las Series U.S. n^{os} 388.966 y 388.967. Se prefiere que el catalizador sea reducido o activado por un reductor, tal como hidrógeno, antes del uso en la reacción de aminación. Esta reducción o activación se lleva a cabo típicamente haciendo pasar hidrógeno sobre el catalizador a temperaturas que oscilan de 175°C a 400°C, preferiblemente 200°C a 350°C.
- 30 La concentración del catalizador de hidrogenación es aquella que es catalíticamente eficaz, y esa cantidad oscilará preferiblemente de 0,1 a 10% en peso, basado en el peso de la carga del agente reaccionante. Las condiciones de pretratamiento normales y la manipulación del catalizador de hidrogenación se deberían de poner en práctica como es conocido por aquellos de pericia en la técnica de catalizadores de hidrogenación. La relación en moles de compuesto amínico a polialquénil éter glicol empleada aquí oscila de 1,2:1 a 4:1.
- 35 Para los fines de esta invención, puede ser deseable incluir un disolvente inerte en el medio de reacción. Preferiblemente, el disolvente es un disolvente tal como un éter cíclico o lineal o un compuesto que contiene hidrocarburo en el que los agentes reaccionantes se disolverán. El disolvente debería ser de peso molecular relativamente bajo, para facilitar su eliminación del producto de la reacción. La cantidad de disolvente puede variar, pero generalmente oscilará de 10 a 50% en peso, preferiblemente de 15 a 30% en peso, basado en el peso de los

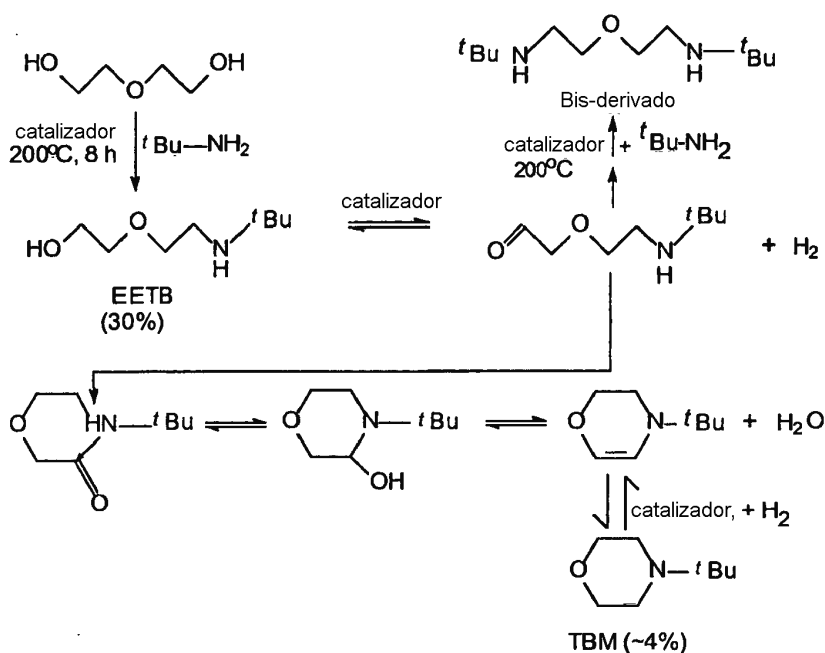
agentes reaccionantes usados. Los disolventes preferidos incluyen tetrahidrofurano, éter dimetílico de etilenglicol, y tolueno.

La reducción del catalizador se puede llevar a cabo in situ mientras se lleva a cabo el procedimiento, mediante la presencia de hidrógeno.

- 5 Una vez que se ha terminado la reacción, la mezcla del producto de reacción se puede recuperar convenientemente mediante técnicas conocidas, tales como evaporación del disolvente, la evaporación de componentes volátiles, destilación, y similares.

Una síntesis preferida utiliza el catalizador como se describe en el documento WO 2005/081778 A, en el que el catalizador comprende un metal catalíticamente activo sobre un soporte, caracterizándose el catalizador cargado de metal por tener una superficie específica de BET en el intervalo de 50 a 1200 m²/g, caracterizándose el soporte por un volumen de microporos por encima de 0,05 cm³/g, exhibiendo el catalizador cargado con metal una distribución de tamaños de poros cuando se normaliza para poros de 19,99 nm o menos de alrededor de 30% o más poros de hasta 4,99 nm, y constituyendo el resto los poros de 5 hasta 19,99 nm. El procedimiento utiliza una presión inicial de hidrógeno a temperatura ambiente desde cero hasta 2068 kPag (300 psig), una temperatura de 150°C a 350°C, una presión total del reactor a la temperatura de funcionamiento de 345 a 10342 kPag (50 a 1500 psig), un tiempo de reacción de 0,5 a 24 horas, y una relación molar de agente reaccionante de fórmula B a agente reaccionante de fórmula (A) de 2:1 a 5:1, preferiblemente 2:1 a 4:1, más preferiblemente 2:1 a 3:1. Preferiblemente, el metal catalítico es níquel, comprendiendo el catalizador 2,5 a 80% de metal reducido basado en el catalizador reducido total.

La ventaja de los alquilaminoalquiloalquiloéteres es que su síntesis es más eficiente que la de etoxietanol-t-butilamina (EETB) debido a que no se forman subproductos indeseables cuando se parte de, por ejemplo, éteres monoalquílicos de dietilenglicol frente a la síntesis de etoxietanol-t-butilamina (EETB), que parte de dietilenglicol (DEG). En la síntesis de EETB a partir de DEG y t-butilamina en presencia de un catalizador, tras la t-butilaminación del primer grupo hidroxilo del DEG, la deshidrogenación del segundo grupo hidroxilo al aldehído da como resultado una ciclación rápida con formación de la base de Schiff/azometino, que se hidrogena a t-butilmorfolina (TBM), que es un producto secundario indeseable, y una pequeña cantidad de bis-derivado (di-t-butil aminoetil éter). Esto se esquematiza a continuación:



En la síntesis de EETB usando un catalizador de níquel, la conversión está limitada a alrededor de 30% debido a la economía negativa asociada con la formación de TBM. Cuando se usa el catalizador de níquel del documento WO 2005/081778 A, se reduce la conversión en TBM, y la producción de EETB alcanza alrededor de 60%.

Partiendo del material de fórmula A, el producto secundario de la ciclación indeseado TBM no se puede formar, y tampoco se puede formar el bis-derivado, y por lo tanto se puede lograr una conversión de 90%+ en el producto deseado en seis horas frente a las ocho horas previamente empleadas para alcanzar sólo un rendimiento de producto de 30-60%. Además, cuando se parte del material de Fórmula A, no es necesario llevar a cabo el procedimiento de destilación/purificación utilizado hasta ahora, necesario para recuperar los productos deseados a partir de los productos secundarios indeseados.

Los absorbentes descritos anteriormente muestran elevada selectividad por la eliminación del componente ácido

gaseoso, por ejemplo H₂S, y retienen elevada selectividad y capacidad de carga incluso tras la regeneración.

Los absorbentes se utilizan para la absorción selectiva de uno o más componentes ácidos gaseosos (por ejemplo H₂S) a partir de una mezcla normalmente gaseosa que contiene tales componentes ácidos gaseosos (por ejemplo, H₂S) y componente no ácido gaseoso y CO₂, que comprende:

- 5 (a) poner en contacto dicha mezcla normalmente gaseosa con una disolución de absorbente caracterizada por ser capaz de absorber selectivamente el componente ácido gaseoso (por ejemplo H₂S) de dicha mezcla;
- (b) regenerar, al menos parcialmente, dicha disolución de absorbente que contiene componente ácido gaseoso (por ejemplo H₂S); y
- 10 (c) reciclar la disolución regenerada para la absorción selectiva de componentes ácidos gaseosos (por ejemplo H₂S) mediante la puesta en contacto como en la etapa (a).

Preferiblemente, la etapa de regeneración se lleva a cabo calentando y separando, y más preferiblemente calentando y separando con vapor de agua.

15 La expresión "disolución de absorbente", como se usa aquí, incluye, pero no se limita a, disoluciones en las que el compuesto amínico se disuelve en un disolvente seleccionado de agua o un absorbente físico o sus mezclas. Los disolventes que son absorbentes físicos (en oposición a los compuestos amínicos que son absorbente químicos) se describen, por ejemplo, en el documento USP 4.112.051, e incluyen, por ejemplo, amidas de ácidos alifáticos, pirrolidonas N-alkiladas, sulfonas, sulfóxidos, glicoles y sus mono- y diéteres. Los absorbentes físicos preferidos aquí son sulfonas, y muy particularmente sulfolano. El medio líquido preferido comprende agua.

20 La disolución de absorbente tiene normalmente una concentración de compuesto amínico de alrededor de 0,1 a 6 moles por litro de la disolución total, y preferiblemente 1 a 4 moles por litro, dependiendo principalmente del compuesto amínico específico empleado y el sistema de disolvente utilizado. Si el sistema de disolvente es una mezcla de agua y un absorbente físico, la cantidad eficaz típica del absorbente físico empleado puede variar de 0,1 a 5 moles por litro de disolución total, y preferiblemente de 0,5 a 3 moles por litro, dependiendo principalmente del tipo de compuesto amínico que se esté utilizando. La dependencia de la concentración del compuesto amínico sobre el compuesto particular empleado es significativa, debido a que un incremento de la concentración del compuesto amínico puede reducir la basicidad de la disolución de absorbente, afectando de ese modo adversamente a su selectividad por la eliminación de H₂S, particularmente si el compuesto amínico tiene un límite de solubilidad acuosa específico que determinarán los niveles máximos de concentración en el intervalo dado anteriormente. Por lo tanto, es importante que se mantenga el nivel de concentración correcto apropiado para cada compuesto amínico particular, para asegurar resultados satisfactorios.

La disolución de esta invención puede incluir una variedad de aditivos empleados típicamente en procedimientos de eliminación selectiva de gases, por ejemplo agentes antiespumantes, antioxidantes, inhibidores de la corrosión, y similares. La cantidad de estos aditivos estará típicamente en el intervalo de manera que sean eficaces, es decir, una cantidad eficaz.

35 También, los compuestos amínicos descritos aquí se pueden mezclar con otros compuestos amínicos como una mezcla. La relación de los compuestos amínicos respectivos puede variar ampliamente, por ejemplo de 1 a 99% en peso de los compuestos amínicos descritos aquí.

40 Tres características que son de suma importancia a la hora de determinar la eficacia de los compuestos amínicos aquí para la eliminación de H₂S son "selectividad", "carga" y "capacidad". El término "selectividad", como se usa a lo largo de esta memoria descriptiva, se define como la siguiente fracción de relación en moles:

$$\frac{(\text{moles de H}_2\text{S} / \text{moles de CO}_2) \text{ en fase líquida}}{(\text{moles de H}_2\text{S} / \text{moles de CO}_2) \text{ en fase gaseosa}}$$

Cuanto mayor es esta fracción, mayor es la selectividad de la disolución de absorbente por el H₂S en la mezcla de gases.

45 Por el término "carga" se quiere decir la concentración de los gases H₂S y CO₂ disueltos físicamente y combinados químicamente en la disolución de absorbente, expresado en moles de gas por moles de la amina. Los mejores compuestos amínicos son aquellos que muestran buena selectividad hasta un nivel de carga relativamente elevado. Los compuestos amínicos usados en la práctica de la presente invención tienen típicamente una "selectividad" sustancialmente no menor que 10 a una "carga" de 0,1 moles, preferiblemente una "selectividad" sustancialmente no menor que 10 a una carga de 0,2 o más moles de H₂S y CO₂ por moles del compuesto amínico.

50 "Capacidad" se define como los moles de H₂S cargados en la disolución de absorbente al final de la etapa de absorción menos los moles de H₂S cargados en la disolución de absorbente al final de la etapa de desorción. Una capacidad elevada permite reducir la cantidad de disolución amínica a circular, y usar menos calor o vapor de agua

durante la regeneración.

La mezcla de gases ácidos aquí incluye necesariamente H₂S, y puede incluir opcionalmente otros gases tales como CO₂, N₂, CH₄, H₂, CO, H₂O, COS, HCN, C₂H₄, NH₃, y similares. A menudo, tales mezclas de gases se encuentran en gases de combustión, gases de refinería, gas ciudad, gas natural, sintegas, gas de agua, propano, propileno, gases de hidrocarburos pesados, etc. La disolución de absorbente aquí es particularmente eficaz cuando la mezcla gaseosa es un gas obtenido, por ejemplo, de retorta de aceite de pizarra, licuefacción o gasificación del carbón, gasificación de aceite pesado con vapor de agua, aire/vapor de agua u oxígeno/vapor de agua, conversión térmica de aceite residual pesado en líquidos y gases de menores pesos moleculares, por ejemplo coquizador fluido, Flexicoker, o coquizador retrasado, o en operaciones de limpieza de gas de cola de plantas de azufre.

La etapa de absorción de esta invención implica generalmente poner en contacto la corriente normalmente gaseosa con la disolución de absorbente en cualquier vasija de contacto adecuada. En tales procedimientos, la mezcla normalmente gaseosa que contiene H₂S y CO₂, de la cual se va a eliminar selectivamente el H₂S, se puede poner en contacto íntimo con la disolución de absorbente usando medios convencionales, tal como una torre o vasija empacitada con, por ejemplo, anillos o con placas de tamizado, o un reactor de burbujas. Otros componentes gaseosos ácidos se eliminarán también preferentemente en comparación con el CO₂.

En un modo típico de poner en práctica la invención, la etapa de absorción se lleva a cabo alimentando la mezcla normalmente gaseosa a la porción inferior de la torre de absorción, mientras que se alimenta disolución de absorbente reciente en la región superior de la torre. La mezcla gaseosa, liberada en gran medida del H₂S, surge de la porción superior de la torre, y la disolución de absorbente cargada, que contiene el H₂S absorbido selectivamente, abandona la torre cerca o en su parte inferior. Preferiblemente, la temperatura de entrada de la disolución de absorbente durante la etapa de absorción está en el intervalo de 20°C a 100°C, y más preferiblemente de 30°C a 60°C. Las presiones pueden variar ampliamente; las presiones aceptables están entre 34 y 13790 kPaa (5 y 2000 psia), preferiblemente 138 a 10342 kPaa (20 a 1500 psia), y lo más preferible 172 a 6895 kPaa (25 a 1000 psia) en el absorbente. La puesta en contacto tiene lugar en condiciones de manera que el H₂S es absorbido selectivamente por la disolución. Las condiciones de absorción y el aparato se diseñan para minimizar el tiempo de residencia del líquido en el absorbente, para reducir la captación de CO₂, mientras que al mismo tiempo se mantiene un tiempo de residencia suficiente de la mezcla gaseosa con el líquido para absorber una cantidad máxima del gas de H₂S. La cantidad de líquido requerida a circular para obtener un grado dado de eliminación de H₂S dependerá de la estructura química y basicidad del compuesto amínico, y de la presión parcial de H₂S en el gas de alimentación. Las mezclas gaseosas con presiones parciales bajas, tales como aquellas encontradas en procedimientos de conversión térmica, requerirán más líquido en las mismas condiciones de absorción que los gases con mayores presiones parciales, tales como gases de retorta de aceite de pizarra.

Un procedimiento típico para la fase de eliminación selectiva de H₂S del procedimiento comprende absorber selectivamente H₂S vía contacto en contracorriente de la mezcla gaseosa que contiene H₂S y CO₂ con la disolución del compuesto amínico en una columna que contiene una pluralidad de bandejas a una temperatura baja, por ejemplo debajo de 45°C, y a una velocidad del gas de al menos 0,0914 m/s (0,3 ft/s), (basado en la superficie de la bandeja aerada o "activa"), dependiendo de la presión operativa del gas, teniendo dicha columna de bandejas algo menos de 20 bandejas de contacto, empleándose por ejemplo típicamente 4-16 bandejas.

Después de la puesta en contacto de la mezcla normalmente gaseosa con la disolución de absorbente, que se satura o se satura parcialmente con H₂S, la disolución se puede regenerar al menos parcialmente de manera que se pueda reciclar nuevamente al absorbente. Al igual que con la absorción, la regeneración puede tener lugar en una única fase líquida. La regeneración o desorción de la disolución de absorbente se puede lograr por medios convencionales, tal como reducción de la presión de la disolución o incremento de la temperatura hasta un punto en el que el H₂S absorbido se volatiliza instantáneamente, o haciendo derivar la disolución a una vasija de construcción similar a la usada en la etapa de absorción, en la porción superior de la vasija, y haciendo pasar un gas inerte, tal como aire o nitrógeno, o preferiblemente vapor de agua, en dirección ascendente a través de la vasija. La temperatura de la disolución durante la etapa de regeneración debería estar en el intervalo de 50°C a 170°C, y preferiblemente de alrededor de 80°C a 120°C, y la presión de la disolución en la regeneración debería oscilar de 3 a 690 kPaa (0,5 a 100 psia), preferiblemente 7 a 345 kPaa (1 a 50 psia). La disolución de absorbente, después de ser limpiada de al menos una porción del gas de H₂S, se puede reciclar nuevamente a la vasija absorbente. Se puede añadir absorbente de relleno, según se necesite.

En la técnica de regeneración preferida, la disolución rica en H₂S se envía al regenerador, en el que los componentes absorbidos son separados por el vapor de agua que se genera al volver a hervir la disolución. La presión en el tambor de evaporación y en el separador es habitualmente 7 a 345 kPaa (1 a 50 psia), preferiblemente 103 a 207 kPaa (15 a 30 psia), y la temperatura está típicamente en el intervalo de 50°C a 170°C, preferiblemente 80°C a 120°C. Las temperaturas del separador y del evaporador dependerán, por supuesto, de la presión del separador, y así, a presiones del separador de 103 a 207 kPaa (5 a 30 psia), la temperatura será 80°C a 120°C durante la desorción. El calentamiento de la disolución a regenerar se puede efectuar muy adecuadamente por medio de calentamiento indirecto con vapor de agua a baja presión. También es posible, sin embargo, usar inyección directa de vapor de agua.

En una realización para poner en práctica todo el procedimiento aquí, como se ilustra en la Figura 1, la mezcla de gases a purificar se introduce a través de la línea 1 en la porción inferior de una columna 2 de puesta en contacto en contracorriente gas-líquido, teniendo dicha columna de puesta en contacto una sección inferior 3 y una sección superior 4. Las secciones superior e inferior se pueden segregar por un o una pluralidad de lechos empaquetados, según se desee. La disolución de absorbente como se describe anteriormente se introduce en la porción superior de la columna a través de la tubería 5. La disolución que fluye hasta la parte inferior de la columna se encuentra con el gas que fluye en contracorriente, y disuelve preferentemente el H₂S. El gas liberado de la mayoría del H₂S sale a través de una tubería 6, para uso final. La disolución, que contiene principalmente H₂S y algo de CO₂, fluye hacia la porción del fondo de la columna, desde la que se descarga a través de la tubería 7. La disolución se bombea entonces vía la bomba 8 opcional a través de un intercambiador de calor opcional y un enfriador 9 colocado en la tubería 7, que permite que la disolución caliente procedente del regenerador 12 intercambie calor con la disolución del enfriador procedente de la columna 2 absorbente, para la conservación de energía. La disolución se introduce vía la tubería 7 a un tambor 10 de evaporación equipado con una línea (no mostrada) que descarga a la línea 13, y después se introduce mediante la tubería 11 en la porción superior del regenerador 12, que está equipado con varias placas y efectúa la desorción de los gases de H₂S y CO₂ portados en la disolución. Este gas ácido se hace pasar a través de una tubería 13 a un condensador 14, en el que se produce el enfriamiento y la condensación de agua y disolución de amina desde el gas. El gas entra entonces a un separador 15, en el que se efectúa una condensación adicional. La disolución condensada se devuelve a través de una tubería 16 a la porción superior del regenerador 12. El gas que queda de la condensación, que contiene H₂S y algo de CO₂, se elimina a través de la tubería 17 para su eliminación final (por ejemplo, a una salida de ventilación o a un incinerador, o a un aparato que convierte el H₂S en azufre, tal como una unidad de Claus o una unidad de conversión de Stretford (no mostrado).

La disolución se libera de la mayoría del gas que contiene mientras que fluye descendentemente a través del regenerador 12 y sale a través de la tubería 18 en el fondo del regenerador para la transferencia a un evaporador 19. El evaporador 19, equipado con una fuente externa de calor (por ejemplo, vapor de agua inyectado a través de la tubería 20 y el condensado que sale a través de una segunda tubería (no mostrado)), vaporiza una porción de esta disolución (principalmente agua) para eliminar más H₂S de ella. El H₂S y el vapor de agua eliminados se devuelven vía la tubería 21 a la sección inferior del regenerador 12 y salen a través de la tubería 13 para la entrada en las etapas de condensación del tratamiento de gases. La disolución que queda en el evaporador 19 se extrae a través de la tubería 22, se enfría en un intercambiador 9 de calor, y se introduce vía la acción de la bomba 23 (opcional si la presión es suficientemente elevada) a través de la tubería 5 en la columna 2 absorbente.

Típicamente, una corriente gaseosa a tratar que tiene una relación en moles 1:10 de H₂S:CO₂ de un aparato para la conversión térmica de aceite residual pesado, o un gas de carbón de Lurgi que tiene una relación en moles de H₂S:CO₂ menor que 1:10, producirá un gas ácido que tiene una relación en moles de H₂S:CO₂ de alrededor de 1:1 después del tratamiento mediante el procedimiento de la presente invención. El procedimiento aquí se puede usar junto con otro procedimiento de eliminación selectiva de H₂S; sin embargo, se prefiere llevar a cabo el procedimiento de esta invención por sí mismo, puesto que los compuestos amínicos son extremadamente eficaces por sí mismos en la absorción preferente de H₂S.

Procedimiento experimental

1. Se llevaron a cabo ensayos de absorción a 35°C en disoluciones acuosas 0,15 M de absorbente usando una mezcla de gases de ensayo de nitrógeno:dióxido de carbono:sulfuro de hidrógeno de 89:10:1, durante 2 horas.
2. La desorción se llevó a cabo a 85°C en N₂ circulante durante 2 horas al mismo caudal que la mezcla de gases de ensayo.

Leyenda para la Tabla y Figuras

DEG	= Dietilenglicol	EETB	= Etoxietanol-t-butilamina
TEG	= Trietilenglicol	MEETB	= MetoxiEETB
DEGM	= Éter monometílico de dietilenglicol	EEETB	= EtoxiEETB
		BEETB	= ButiloxiEETB
TEGM	= Éter monometílico de trietilenglicol	MEEETB	= MetoxiTEGTB
DEGE	= Éter monoetilico de dietilenglicol	TEGTB	= Trietilenglicol-t-butilamina
TBM	= t-Butilmorfolina	Bis-SE	= Bis-t-butilaminoDEG
TBM	= t-Butilamina	BIS-TEGTB	= Bis-t-butilaminoTEG

EJEMPLOS DE ABSORCIÓN/REGENERACIÓN

TABLA 1. SUMARIO DE LOS RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE ABSORCIÓN

Compuesto	Peso molecular	Selectividad	Carga (%)	Capacidad (%)	Selectividad-Reabsorción
EETB (documento USP 4.405.585)	161,24	15,4	16,3	60	13,3
Bis-SE (documento USP 4.405.583)	216,36	16,7	28,2	80	25,2
MEETB	175	56,01	21,57	67,4	59,6
EEETB	189,30	75,4	13,1	89,3	86,7
BEETB	217,35	90,2	16,8	92,5	197,6
MEEETB	219,32	64,4	24,2	98,4	69,7
TEGTB (32,2%): [Bis-TEGTB] (67,4%) (documento USP 4.894.178)	205,26/260,42	128,2	45,4	82,6	231,2
TBA-NH-(CH ₂) ₂ -HN-TBA	172,31	26,2	9,8	46	20,2
Selectividad = (H ₂ S/CO ₂) en disolución/(H ₂ S/CO ₂) en gas de alimentación Carga = moles de H ₂ S/moles de compuesto Capacidad = $\frac{\text{moles de H}_2\text{S absorbidos por la disolución} - \text{moles de H}_2\text{S tras la desorción de la disolución}}{\text{moles de H}_2\text{S absorbidos por la disolución}}$					

5 Como se puede observar, las (dietilen- y trietilenglicol metil, etil y butil sustituidos)-t-butilaminas tienen mayores grados de selectividad en comparación con la EETB y el bis-derivado de la bibliografía, tienen una capacidad al menos equivalente y en la mayoría de los casos superior, y una selectividad superior tras la regeneración que la EETB y el bis-derivado de la bibliografía.

EJEMPLOS DE SÍNTESIS

10 a. Se combinó terc-butilamina (TBA) en una cantidad de 109,9 g con DEGM en una cantidad de 91,2 g (relación en moles 2:1) en un autoclave en nitrógeno a temperatura ambiente. Se emplearon y se añadieron al autoclave 0,503 g (0,25% en peso) de catalizador cargado de níquel reciente que satisface los requisitos citados en el documento WO 2005/081778 A. El catalizador contiene 64% de níquel con un grado de reducción de 0,35 (Ejemplo 1 (b) del documento WO 2005/081778 A). La presión de hidrógeno de partida a temperatura ambiente fue 100 psi. Se llevaron a cabo tres experimentos distintos a 200°C, 220°C y 225°C con agitación a 1800 rpm, tomándose muestras cada hora. Los resultados se presentan en la Figura 2, que muestra que el rendimiento mejoró al aumentar la temperatura. Cuando el rendimiento de producto logra al menos alrededor de 80% según se ajusta para tener en cuenta terc-butilamina sin reaccionar, el efluente procedente del reactor se puede utilizar en la reacción de sorción de H₂S sin purificación o separación, estando el producto esencialmente desprovisto de subproducto indeseable.

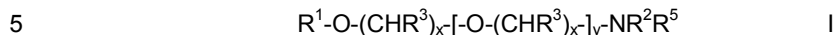
20 b. Se hizo reaccionar separadamente terc-butilamina (TBA) con porciones de DEGM. DEGE, éter monobutílico de dietilenglicol, y TEGM (relación en moles 2:1) usando el procedimiento del Ejemplo (a) anterior, pero a 225°C. En cada caso, el rendimiento de producto (según se ajusta para tener en cuenta TBA sin reaccionar) logró rendimientos de 90% o más en un tiempo de 5 a 7 horas como se presenta en la Figura 3. Al lograr este nivel de producción, se elimina la necesidad de etapas de purificación distintas, que consumen tiempo.

25 c. Se hizo reaccionar individualmente terc-butilamina con trietilenglicol y TEGM (relación en moles 2:1) sobre 0,25% en peso del catalizador del Ejemplo (a) a 225°C. Después de 5 horas, se produjo un rendimiento de alrededor de 95% de la monometoxitrietilenglicol-t-butilamina. A lo largo de las mismas 5 horas, el rendimiento del producto a partir del trietilenglicol fue alrededor de 55% de trietilenglicol-t-butilamina y 10-12% de bis-trietilenglicol-t-butilamina (para un total de alrededor de 65-67% de rendimiento). Sin embargo, a lo largo del tiempo, a medida que se prolongó la duración del experimento, por ejemplo 22 horas, el rendimiento del TEGM disminuyó ya que se convirtió en bis-trietilenglicol-t-butilamina (~33%), mientras que el rendimiento

de la bis-trietilenglicol-t-butilamina aumentó hasta un rendimiento de alrededor de 63% para un rendimiento combinado de alrededor de 95 o más de producto deseable (Figura 4).

REIVINDICACIONES

1. Un absorbente para la eliminación selectiva de componentes ácidos gaseosos de una mezcla gaseosa que contiene dichos componentes ácidos gaseosos y componentes no ácidos gaseosos y CO₂, comprendiendo el absorbente materiales de la fórmula



en la que

x es 2 ó 3;

y es 1 ó 2;

R¹ es un alquilo de C1-C9;

10 R² es un alquilo lineal o ramificado de C3-C9, en la que N está unido a R² a través de un átomo de carbono secundario o terciario de R²;

R³ es hidrógeno, y

R⁵ es hidrógeno.

15 2. Un método para producir el absorbente de la reivindicación 1 haciendo reaccionar catalíticamente un alquilo alcohol de la fórmula



con una alquilamina de la fórmula



en las que R¹, R², R³, R⁵, x e y son como se definen en la reivindicación 1.

20 3. El método de la reivindicación 2, en el que el catalizador comprende un metal catalíticamente activo sobre un soporte, caracterizándose el catalizador cargado de metal por tener una superficie específica de BET en el intervalo de 50 a 1200 m²/g, caracterizándose el soporte por un volumen de microporos por encima de 0,05 cm³/g, exhibiendo el catalizador cargado de metal una distribución de tamaños de poros, cuando se normaliza para poros de 19,99 nm o menos, de 30% o más poros de hasta 4,99 nm, y constituyendo el resto los poros de 5 hasta 19,99 nm.

25 4. El absorbente de la reivindicación 1 o el método de la reivindicación 2 o reivindicación 3, en el que R¹ es alquilo de C1-C4 y R² es alquilo ramificado de C3-C6.

5. El absorbente de la reivindicación 1 o el método de la reivindicación 2 o reivindicación 3, en el que x es 2 e y es 1.

6. El absorbente de la reivindicación 1 o el método de la reivindicación 2 o reivindicación 3, en el que x es 2 e y es 2.

7. El absorbente o el método de la reivindicación 6, en el que R¹ es metilo y R² es terc-butilo.

30 8. El absorbente de la reivindicación 1 o el método de la reivindicación 2 o reivindicación 3, en el que R¹ es alquilo ramificado de C3-C9 o cicloalquilo de C5-C9.

9. El absorbente de la reivindicación 1 o el método de la reivindicación 2 o reivindicación 3, en el que R¹ es alquilo ramificado de C3-C4.

35 10. El absorbente de la reivindicación 1 o el método de la reivindicación 2 o reivindicación 3, en el que R² es terc-butilo y N está unido a R² a través del átomo de carbono terciario de R².

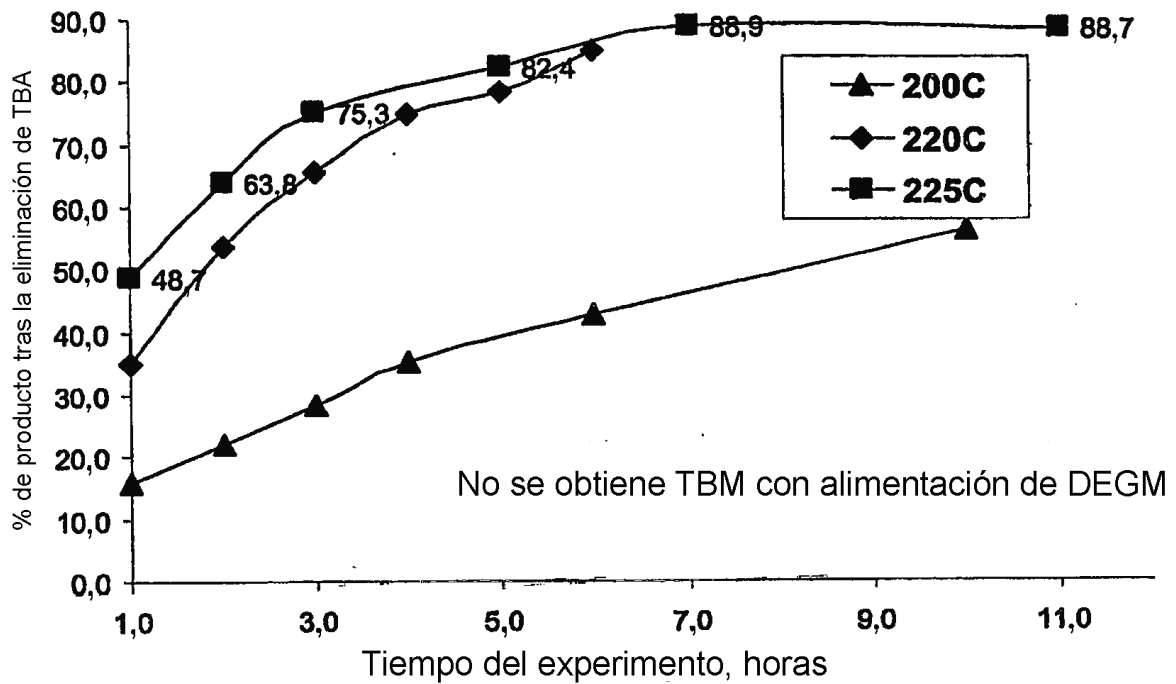
40 11. Un procedimiento para la eliminación selectiva de uno o más componentes ácidos gaseosos de mezclas normalmente gaseosas que contienen dicho componente ácido gaseoso y componentes no ácidos gaseosos y CO₂, poniendo en contacto dicha mezcla con una disolución de absorbente que comprende un material absorbente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 4 a 10, o un absorbente preparado según el método de una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 10, en condiciones en las que uno o más de los componentes ácidos gaseosos es absorbido selectivamente de la mezcla.

12. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que el componente ácido absorbido selectivamente es H₂S.

Figura 2

Síntesis de MEETB para la eliminación de H₂S

Condiciones del experimento: TBA/DEGM= 2,0, 0,25% en peso de Ni-EM-8500



No se obtiene TBM con alimentación de DEGM

La conversión elevada de DEGM elimina el requisito de la destilación

Figura 3

Comparación de alimentaciones de éter monometílico (monoetil), (monobutil) de dietilenglicol, y éter monometílico de trietilenglicol

Condiciones del experimento: 225°C/0,25% de catalizador EM-8500

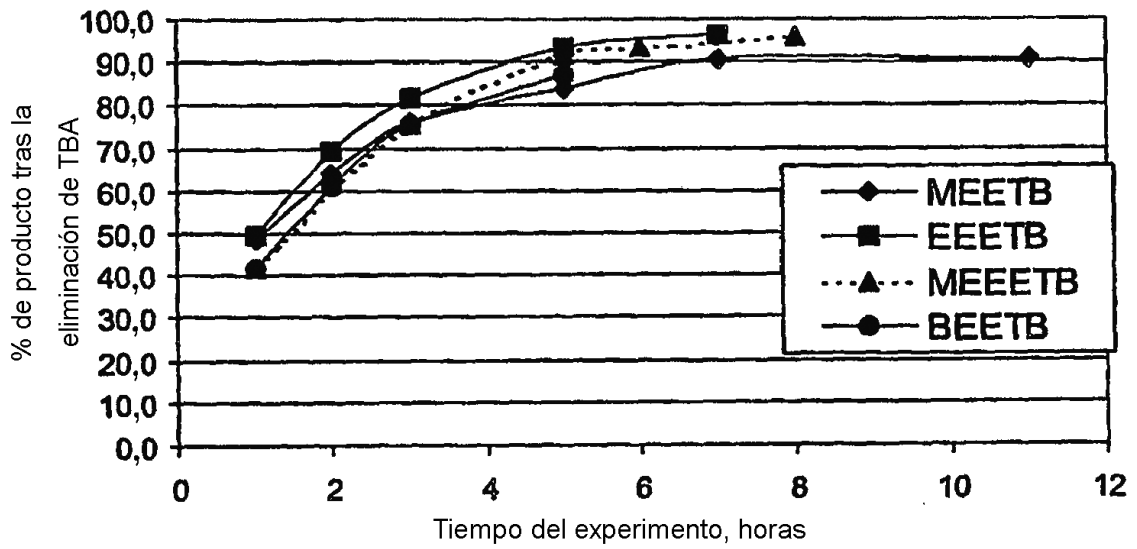


Figura 4

Alimentaciones de trietilenglicol frente a éter monométílico de trietilenglicol

Condiciones del experimento: 225°C/0,25% de EM-Ni-8500

