

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 584 504**

51 Int. Cl.:

B01D 53/14 (2006.01)

B01D 53/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.05.2007 E 07729280 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 2024060**

54 Título: **Premezcla para la producción de un absorbente para eliminar gases ácidos de corrientes de fluidos**

30 Prioridad:

19.05.2006 EP 06114244

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

28.09.2016

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

ASPRION, NORBERT

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 584 504 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

Premezcla para la producción de un absorbente para eliminar gases ácidos de corrientes de fluidos

La presente invención se refiere a una premezcla para la producción de un absorbente para eliminar gases ácidos de corrientes de fluidos y un método para la producción de un absorbente.

- 5 En numerosos procesos en la industria química ocurren corrientes de fluidos, que contienen gases ácidos como por ejemplo CO₂, H₂S, SO₂, CS₂, HCN, COS o mercaptanos. Estas corrientes de fluidos pueden ser por ejemplo corrientes de gases como gas natural, gas de refinería, gas de síntesis, gas de combustión o gases de reacción que surgen en el producto residual que contiene sustancias orgánicas de producción de compost.

- 10 La eliminación de gases ácidos es de particular importancia por diferentes razones. El contenido de compuestos de azufre de gas natural tiene que ser reducido inmediatamente en la fuente de gas, mediante medidas adecuadas de acondicionamiento, dado que los compuestos de azufre forman en el agua que acompaña frecuentemente al gas natural, ácidos con efecto corrosivo. Por ello, para el transporte del gas natural por una tubería tienen que cumplirse valores límite preestablecidos de los contaminantes que contienen azufre. Los gases de reacción que surgen en la oxidación de materiales orgánicos, como por ejemplo productos residuales orgánicos, carbón o petróleo o
- 15 productos residuales que contienen sustancias orgánicas en la producción de compost, tienen que ser eliminados, para impedir la emisión de gases, que pueden influir la naturaleza de manera dañina o el clima.

- Para la eliminación de gases ácidos se usa el lavado con soluciones de bases orgánicas o inorgánicas. En la disolución de gases ácidos, en el absorbente se forman con las bases, iones. El absorbente puede ser regenerado mediante reducción de la presión hasta una presión baja o mediante destilación con vapor, en las que las especies iónicas reaccionan de vuelta hasta gases ácidos y/o son separadas por arrastre con vapor. Después del proceso de regeneración el absorbente puede ser empleado nuevamente.
- 20

Para la eliminación de CO₂ del gas de combustión, el documento EP-A 879 631 recomienda una solución acuosa de amina que contiene una amina secundaria y una amina terciaria en concentraciones de en cada caso 10 a 45 % en peso.

- 25 En la práctica se ha probado el absorbente descrito en el documento US 4,336,233. Al respecto, se trata de una solución acuosa de metildietanolamina (MDEA) y piperazina como agente que acelera la absorción o activador. El líquido de lavado allí descrito contiene 1,5 a 4,5 mol/l de metildietanolamina (MDEA) y 0,05 a 0,8 mol/l, preferiblemente hasta 0,4 mol/l de piperazina.

- 30 El documento WO 02/09849 describe un método para la obtención de CO₂ muy puro a partir de gases residuales de combustión. En el método se usa un solvente acuoso que contiene una alcanolamina, en particular metildietanolamina, y un activador, preferiblemente piperazina. En el solvente acuoso la concentración de la alcanolamina debería ser de 5 a 80 % en peso. En una solución madre no diluida, la concentración de activador debería ser de 1 a 20 % en peso. La solución madre debería ser diluida con agua 0 a 4 veces antes de la conducción hasta el absorbente.

- 35 El documento US 6,939,393 B2 describe un líquido de lavado que incluye una solución acuosa de amina, que contiene al menos una alcanolamina alifática terciaria con 2 a 12 átomos de carbono, por ejemplo metildietanolamina, y una alquilendiamina como activador. En el líquido de lavado, la concentración de la alcanolamina alifática terciaria es preferiblemente de 10 a 60 % en peso y la concentración del activador es preferiblemente de 0,1 a 50 % en peso. Se indica que normalmente el líquido de lavado es usado como
- 40 concentrado, el cual es diluido mediante adición de agua hasta una concentración objetivo y que además el líquido de lavado puede contener 1 a 20 % en peso de piperazina o metilpiperazina, como activador adicional. El documento WO 03/076049 describe un líquido de lavado que contiene agua, 3-dimetilamino-1-propanol y piperazina. Comúnmente, los líquidos de lavado son producidos como concentrado que deberían ser diluidos por parte del usuario mediante adición de agua hasta la concentración final.

- 45 A partir del documento WO 03/009924 se conoce un método para la eliminación de gases ácidos de una corriente de gas, en el cual una corriente de gas que contiene los gases ácidos, en la cual la suma de las presiones parciales de los gases ácidos no supera 1500 mbar, es puesta en contacto en una etapa de absorción con un absorbente acuoso y se usa un absorbente que contiene por lo menos una alcanolamina terciaria y piperazina en una concentración de por lo menos 8 % del absorbente.

- 50 El documento WO 00/66249 manifiesta un absorbente para la eliminación de gases ácidos, que incluye una solución acuosa con más de 1 mol/l de piperazina y 1,5 a 6 mol de metildietanolamina.

Las soluciones acuosas contienen una elevada fracción de agua. Para el transporte del absorbente hasta la estación de tratamiento de gas existe el empeño de mantener la fracción de agua tan baja como sea posible, para

minimizar los costos de transporte. El transporte de metildietanolamina pura y de piperazina pura es concretamente en principio posible. Sin embargo, la piperazina es sólida a temperatura ambiente; sus polvos finos provocan sensibilidad. Para la disolución del piperazina sólida son necesarios dispositivos de mezcla, como agitadores o bombas apropiadas para sólidos y dado el caso fuentes de calor. Además deben suministrarse precauciones de seguridad para el personal, por ejemplo aspiradoras y equipamientos para protección completa. Por regla general tales equipos no están presentes en los emplazamientos de las instalaciones de tratamiento para gases.

Ya se había investigado la producción de premezclas concentradas que exhibieran un mayor contenido total de amina, comparado con los absorbentes listos para uso. La premezcla puede ser diluida con agua en la instalación para tratamiento de gases. Sin embargo, el transporte de tales premezclas concentradas se dificulta porque ya a temperaturas comparativamente elevadas, comienza a cristalizar la piperazina de las soluciones concentradas. Cuando tiene lugar la cristalización de la piperazina, la premezcla ya no puede ser bombeada más y el recipiente contaminado tiene que ser limpiado de manera costosa. La nueva disolución de la piperazina puede ocurrir sólo mediante una o varias de las medidas arriba descritas. Es obvio que una premezcla es más apropiada cuanto más bajo es su punto de congelación.

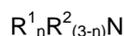
Por ello la invención basa su objetivo en determinar una premezcla concentrada para un absorbente, que contiene piperazina y por lo menos una alcanolamina, cuyo punto de congelación es tan bajo como sea posible.

Se encontró ahora que el punto de congelación de la premezcla depende fuertemente de las relaciones molares de agua a piperazina en la premezcla y que el punto de congelación exhibe un mínimo para determinadas relaciones.

De acuerdo con la invención, el objetivo es logrado mediante una premezcla para la producción de un absorbente, para eliminar gases ácidos de corrientes de fluidos, que contiene por lo menos una alcanolamina, piperazina y agua, en la que la premezcla exhibe un contenido total de amina mayor a 65 % en peso y la relación molar de agua a piperazina en la premezcla es 1,6 a 4,8, preferiblemente 1,6 a 3,9, más fuertemente preferido 1,6 a 3,45 y con máxima preferencia 1,6 a 3,35, y la premezcla exhibe un punto de congelación inferior a 35°C.

Para el uso en la premezcla de acuerdo con la invención, son adecuadas todas las alcanolaminas, que son usadas comúnmente para la eliminación de gases ácidos de corrientes de fluidos. Entre ellas se cuentan por ejemplo monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA), dietiletanolamina (DEEA), metildietanolamina (MDEA), metildiisopropanolamina (MDIPA) o mezclas de ellas.

En particular son adecuadas alcanolaminas de la fórmula general



en la que R^1 representa hidroxialquilo C_2-C_3 , R^2 representa alquilo C_1-C_3 y n representa un número entero de 1 a 3, preferiblemente 1 o 2, con máxima preferencia 2.

De ellas se prefieren metildietanolamina y metildiisopropanolamina, en las que se prefiere al máximo metildietanolamina.

Son adecuadas además alcanolaminas primarias (es decir aquellas que disponen de un grupo amino primario), en las que al grupo amino está unido a un átomo terciario de carbono. De ellas se prefiere 2-amino-2-metilpropanol (2-AMP).

La relación en peso de alcanolamina a piperazina en la premezcla de acuerdo con la invención no es crítica, pero está en general en 1:7 a 28:1, preferiblemente 1:3 a 28:1, de modo particular preferiblemente 1:1,5 a 28:1.

El contenido total de amina de la premezcla de acuerdo con la invención es mayor a 65 % en peso, preferiblemente mayor a 70 % en peso y, de modo particularmente preferido mayor a 75 % en peso. Se entiende por contenido total de amina a la suma del peso de alcanolamina y piperazina, referido al peso total de la premezcla.

A escala técnica se obtiene piperazina mayormente en la producción de diferentes etilenaminas como uno los productos valiosos. Para ello, la síntesis descansa en la reacción de cloruro de etileno (método de EDC) o monoetanolamina (método de MEOA) con amoniaco. Otros productos de acoplamiento de esta reacción son etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina y etilenaminas superiores lineales y cíclicas, así como adicionalmente aminoetiletanolamina en el método MEOA. En la producción industrial, la purificación y separación del producto de mezcla de etilenamina ocurre mayormente en una cascada de columnas en operación continua. Al respecto, primero se retira el amoniaco en una columna a presión, después de ello ocurre la destilación del agua de proceso formada. En la mayoría de estos procesos surge una solución acuosa de piperazina con una concentración de 50 a 75 % en peso, mayormente aproximadamente 67 % en peso. La relación molar de agua a piperazina en la solución al 67 % en peso es de aproximadamente 2,25. Tales soluciones acuosas son materiales de partida particularmente preferidos para la producción de la premezcla de acuerdo con la invención. A la solución acuosa de

piperazina se añade solamente la cantidad deseada de alcanolamina y dado el caso pequeñas cantidades de agua. No es necesaria la costosa producción de piperazina sólida.

La premezcla de acuerdo con la invención exhibe un punto de congelación inferior a 35 °C, usualmente 15 a 30 °C. Ella puede ser transportada y almacenada sin más en recipientes calentados y/o aislados térmicamente sobre amplios trayectos.

La premezcla de acuerdo con la invención puede contener otros componentes funcionales, como estabilizantes, en particular antioxidantes, véase por ejemplo el documento DE 102004011427, o inhibidores de corrosión.

Para la producción de absorbentes listos para el uso se diluye la premezcla de acuerdo con la invención con la cantidad deseada de agua y dado el caso alcanolamina. De modo conveniente se usa la misma alcanolamina que contiene la premezcla. Evidentemente, para la dilución de la premezcla puede usarse también una solución acuosa de alcanolamina. El absorbente listo para el uso tiene típicamente un contenido total de amina inferior a 70 % en peso, por ejemplo inferior a 65 % en peso, mayormente inferior a 60 % en peso, por ejemplo 35 a 55 % en peso.

Para la preparación de un absorbente, para la puesta en servicio por primera vez de una instalación de tratamiento de gases, se añaden a la premezcla de acuerdo con la invención tales cantidades de agua y alcanolamina, que en la mezcla lista se ajustan las concentraciones deseadas de piperazina y alcanolamina.

La premezcla de acuerdo con la invención se usa también para la reposición de las cantidades perdidas de alcanolamina y/o piperazina. Las pérdidas de alcanolamina y/o piperazina en la operación de una instalación de tratamiento de gases ocurren por diferentes razones, en particular debido a fugas, descomposición o porque se transportan trazas de alcanolamina y/o piperazina con el gas tratado. Para un absorbente, que está determinado para el reemplazo de cantidades perdidas, deben considerarse las diferentes volatilidades y/o ratas de descomposición de piperazina y alcanolamina. Puesto que la piperazina es en general más volátil que la alcanolamina, en la operación tiene que completarse una cantidad relativamente alta de piperazina. En este caso, se diluye la premezcla de acuerdo con la invención sólo con agua o bien con una cantidad menor de alcanolamina, comparada con la que corresponde a la composición debida de absorbente.

Mediante las figuras adjuntas y los ejemplos siguientes se ilustra en más detalle la invención.

La figura 1 muestra los puntos de congelación para mezclas ternarias de metildietanolamina/piperazina/agua en función de la relación piperazina-agua, para diferentes contenidos de metildietanolamina.

Ejemplo 1

Se produjeron mezclas ternarias de metildietanolamina/piperazina/agua con contenidos de metildietanolamina de 10, 20 o bien 40 % en peso. La fracción en peso de piperazina, referida a la suma de piperazina y agua, varió de 5 a 70 % en peso. Se determinaron las temperaturas para las mezclas producidas, en las cuales se distinguió la primera formación de sólido (línea de líquido). En la figura 1 se muestran los resultados. Se ve que para un contenido de aproximadamente 62 % en peso de piperazina, referido a la suma de piperazina y agua, la mezcla exhibe un mínimo de punto de congelación.

Ejemplo 2

Se produjeron mezclas ternarias de metildietanolamina (MDEA)/piperazina (PIP)/agua con una relación en peso de metildietanolamina/piperazina de 1:1, 2:1, 3:1 o bien 1,5:1 y diferentes contenidos de agua y se determinaron los puntos de congelación de las mezclas así producidas. En la siguiente tabla se agrupan las composiciones (en % en peso), la relación molar agua/piperazina $X(H_2O/PIP)$ y los puntos de congelación (en °C). Los puntos de congelación son indicados como resultado de tres mediciones individuales como valor promedio.

| MDEA: PIP = 1:1 | | | | | | | |
|-----------------|------|------|---------------|----------------------|------|------|------|
| MDEA | PIP | Agua | $X(H_2O/PIP)$ | Punto de congelación | | | MW |
| 33,3 | 33,3 | 33,3 | 4,78 | 28,0 | 28,0 | 28,5 | 28,2 |
| 35,5 | 35,5 | 29,0 | 3,92 | 24,5 | 25,0 | 25,0 | 24,8 |
| 37,5 | 37,5 | 25 | 3,19 | 18,0 | 18,5 | 18,5 | 18,3 |
| 39,4 | 39,4 | 21,2 | 2,58 | 21,0 | 20,5 | 21,0 | 20,8 |
| 41,2 | 41,2 | 17,6 | 2,05 | 28,5 | 28,5 | 28,5 | 28,5 |

ES 2 584 504 T3

| MDEA: PIP = 1,5:1 | | | | | | | |
|-------------------|------|------|-------------------------|----------------------|------|------|------|
| MDEA | PIP | Agua | X(H ₂ O/PIP) | Punto de congelación | | | MW |
| 42,8 | 28,6 | 28,6 | 4,78 | 21,0 | 20,5 | 21,0 | 20,8 |
| 45,2 | 30,1 | 24,7 | 3,92 | 16,5 | 16,0 | 16,0 | 16,2 |
| 47,4 | 31,6 | 21,0 | 3,19 | 7,5 | 7,0 | 7,5 | 7,3 |
| 49,4 | 32,9 | 17,7 | 2,58 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 |
| 51,2 | 34,1 | 14,7 | 2,05 | 17,0 | 16,0 | 16,0 | 16,3 |

| MDEA: PIP = 2:1 | | | | | | | |
|-----------------|------|------|-------------------------|----------------------|------|------|------|
| MDEA | PIP | Agua | X(H ₂ O/PIP) | Punto de congelación | | | MW |
| 50 | 25 | 25 | 4,78 | 16,0 | 16,5 | 16,0 | 16,2 |
| 52,4 | 26,2 | 21,4 | 3,92 | 11,0 | 11,0 | 11,5 | 11,2 |

| MDEA: PIP = 2:1 | | | | | | | |
|-----------------|------|------|-------------------------|-------------------------|--|--|----|
| MDEA | PIP | Agua | X(H ₂ O/PIP) | Punto de congelación | | | MW |
| 54,5 | 27,3 | 18,2 | 3,19 | Ninguna cristalización | | | |
| 56,5 | 28,3 | 15,2 | 2,58 | Desde - 20 °C muy duro | | | |
| 58,3 | 29,2 | 12,5 | 2,05 | - 40 °C sólido vidrioso | | | |

| MDEA: PIP = 3:1 | | | | | | | |
|-----------------|------|------|-------------------------|-------------------------|--|--|--|
| MDEA | PIP | Agua | X(H ₂ O/PIP) | Punto de congelación | | | |
| 60,0 | 20,0 | 20,0 | 4,78 | Ninguna cristalización | | | |
| 62,3 | 20,7 | 17,0 | 3,92 | Desde - 20 °C muy duro | | | |
| 54,5 | 27,3 | 18,2 | 3,19 | - 40 °C sólido vidrioso | | | |
| 56,5 | 28,3 | 15,2 | 2,58 | | | | |
| 58,3 | 29,2 | 12,5 | 2,05 | | | | |

5

Ejemplo 3

Se repitió el ejemplo 2, en lo que sin embargo se empleó una mezcla ternaria de metildiisopropanolamina (MDIPA)/piperazina (PIP)/agua con una relación de peso de metildiisopropanolamina/piperazina de 1:1. En la siguiente tabla se agrupan las composiciones (en % en peso), la relación molar agua/piperazina X(H₂O/PIP) y los puntos de congelación (en °C).

10

ES 2 584 504 T3

| MDIPA: PIP = 1:1 | | | | | | | |
|------------------|------|------|-------------------------|----------------------|------|------|------|
| MDIPA | PIP | Agua | X(H ₂ O/PIP) | Punto de congelación | | | MW |
| 33,3 | 33,3 | 33,3 | 4,78 | 36,0 | 35,0 | 36,0 | 35,7 |
| 35,5 | 35,5 | 29,0 | 3,92 | 33,0 | 33,0 | 33,0 | 33,0 |
| 37,5 | 37,5 | 25 | 3,19 | 29,0 | 29,0 | 29,0 | 29,0 |
| 39,4 | 39,4 | 21,2 | 2,58 | 26,0 | 26,0 | 27,0 | 26,3 |
| 41,2 | 41,2 | 17,6 | 2,05 | 34,0 | 35,0 | 34,0 | 34,3 |

Ejemplo 4

5 Se repitió el ejemplo 2, en lo que sin embargo se empleó una mezcla ternaria de 2-amino-2-metilpropanol (2-AMP)/piperazina (PIP)/agua con una relación en peso de 2-amino-2-metilpropanol/piperazina de 1:1. En la siguiente tabla se agrupan las composiciones (en % en peso), la relación molar agua/piperazina X(H₂O/PIP) y los puntos de congelación (en °C).

| 2-AMP: PIP = 1:1 | | | | | | | |
|------------------|------|------|-------------------------|----------------------|------|------|------|
| 2-AMP | PIP | Agua | X(H ₂ O/PIP) | Punto de congelación | | | MW |
| 33,3 | 33,3 | 33,3 | 4,78 | 29,0 | 28,0 | 28,0 | 28,3 |
| 35,5 | 35,5 | 29,0 | 3,92 | 21,0 | 21,0 | 21,0 | 21,0 |
| 37,5 | 37,5 | 25 | 3,19 | 18,0 | 19,0 | 19,0 | 18,7 |
| 39,4 | 39,4 | 21,2 | 2,58 | 26,0 | 26,0 | 26,0 | 26,0 |
| 41,2 | 41,2 | 17,6 | 2,05 | 32,0 | 33,0 | 33,0 | 32,7 |

REIVINDICACIONES

1. Premezcla para la producción de un absorbente para eliminar gases ácidos de corrientes de fluidos, que contiene por lo menos una alcanolamina, piperazina y agua, en la que la premezcla exhibe un contenido total de amina de más de 65 % en peso, caracterizada porque la relación molar de agua a piperazina en la premezcla es de 1,6 a 4,8 y la premezcla exhibe un punto de congelación inferior a 35°C.
- 5 2. Premezcla según la reivindicación 1, en la que la relación molar de agua a piperazina en la premezcla es de 1,6 a 3,9.
3. Premezcla según la reivindicación 1 o 2, en la que la alcanolamina exhibe la fórmula general
- $$R^1_n R^2_{(3-n)} N$$
- 10 en la que R¹ representa hidroxialquilo C₂-C₃, R² representa alquilo C₁-C₃ y n representa un número entero de 1 a 3.
4. Premezcla según la reivindicación 3, en la que la alcanolamina es elegida de entre metildietanolamina y metildiisopropanolamina.
5. Premezcla según la reivindicación 1 o 2, en la que la alcanolamina es una alcanolamina primaria, en la que al grupo amino está unido un átomo de carbono terciario.
- 15 6. Premezcla según la reivindicación 5, en la que la alcanolamina es 2-amino-2-metil-propanol.
7. Premezcla según una de las reivindicaciones precedentes, en la que la relación en peso de alcanolamina a piperazina en la premezcla es de 1:7 a 28:1.
8. Premezcla según la reivindicación 7, en la que la relación en peso de alcanolamina a piperazina en la premezcla es de 1:3 a 28:1.
- 20 9. Premezcla según una de las reivindicaciones precedentes, en la que el contenido total de amina es mayor a 70 % en peso.
10. Método para la producción de un absorbente para la eliminación de gases ácidos de corrientes de fluidos, en la que se combina una premezcla según una de las reivindicaciones precedentes con agua y dado el caso una alcanolamina.
- 25 11. Uso de una premezcla según una de las reivindicaciones 1 a 9 para el transporte y/o almacenamiento en recipientes calentados y/o aislados térmicamente.
12. Uso de una premezcla según una de las reivindicaciones 1 a 9 para el reemplazo de pérdidas de alcanolamina y/o piperazina, que ocurren en la operación de una instalación de tratamiento de gases.
- 30 13. Uso de una premezcla según una de las reivindicaciones 1 a 9 para la producción de un absorbente para la eliminación de gases ácidos de corrientes de fluidos.
14. Método para la producción de una premezcla según una de las reivindicaciones 1 a 9, en la que a una solución acuosa de piperazina con una concentración de 50 a 75 % en peso se añade alcanolamina y dado el caso agua.

Fig. 1

