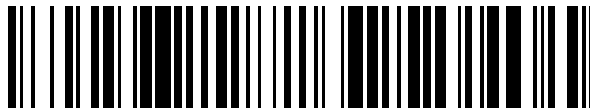


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 705 764**

51 Int. Cl.:

**B01D 53/14** (2006.01)

**C10L 3/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.08.2015 PCT/EP2015/069109**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.03.2016 WO16030262**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.08.2015 E 15753038 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 3185988**

54 Título: **Absorbente para la eliminación selectiva de sulfuro de hidrógeno de una corriente de fluido**

30 Prioridad:

**25.08.2014 EP 14182112**

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

**26.03.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**VORBERG, GERALD;  
NOTZ, RALF;  
INGRAM, THOMAS;  
SIEDER, GEORG y  
KATZ, TORSTEN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 705 764 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

Absorbente para la eliminación selectiva de sulfuro de hidrógeno de una corriente de fluido

La presente invención se refiere a un absorbente para el retiro de gases ácidos de corrientes fluidas, principalmente para la eliminación selectiva de sulfuro de hidrógeno, y a un procedimiento para el retiro de gases ácidos de una corriente de fluido, principalmente para la eliminación selectiva de sulfuro de hidrógeno frente a dióxido de carbono.

El retiro de gases ácidos como, por ejemplo, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, HCN, COS o mercaptanos, de corrientes de fluidos como gas natural, gas de refinería o gas de síntesis tiene importancia por diferentes razones. El contenido de azufre en el gas natural tiene que reducirse mediante medidas adecuadas de tratamiento inmediatamente en la fuente de gas natural puesto que los compuestos de azufre forman ácidos en el agua frecuentemente arrastrada por el gas natural, los cuales tienen un efecto corrosivo. Para el transporte del gas natural en un oleoducto o para el tratamiento subsiguiente en una planta de licuefacción de gas natural (LNG = liquefied natural gas) tienen que cumplirse, por lo tanto, valores límites predeterminados de las impurezas que contienen azufre. Además, numerosos compuestos de azufre tienen un mal olor y son tóxicos incluso a bajas concentraciones.

El dióxido de carbono tiene que eliminarse del gas natural, entre otras cosas, porque una alta concentración de CO<sub>2</sub> reduce el valor energético del gas. Además, el CO<sub>2</sub> en unión con la humedad que se arrastra frecuentemente en las corrientes de fluido puede conducir a la corrosión de los productos y de las válvulas. Si se licúa gas natural para el transporte para obtener gas natural licuado (LNG = Liquid Natural Gas), el CO<sub>2</sub> tiene que eliminarse previamente en gran medida. A la temperatura del gas natural licuado (aproximadamente - 162 °C), el CO<sub>2</sub> se re-sublimaría y dañaría las partes de la planta. Por otra parte, una concentración demasiado baja de CO<sub>2</sub> sería igualmente indeseable, por ejemplo, en el caso de suministrarse a la red de gas natural, ya que de esta manera el valor energético del gas podría ser demasiado alto.

Para eliminar gases ácidos se emplean lavados con soluciones acuosas de bases inorgánicas u orgánicas. Al disolver gases ácidos en el medio de absorción se forman iones con las bases. El absorbente puede regenerarse despresurizando a una presión más baja y/o mediante extracción por arrastre, en cuyo caso las especies iónicas vuelven a reaccionar para obtener gases ácidos y/o son extraídas por arrastre por medio de vapor. Después del procedimiento de regeneración, el absorbente puede reutilizarse.

Un procedimiento en el cual se retiran en la mayor medida todos los gases ácidos, principalmente CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S, se denomina "absorción total". En determinados casos, por el contrario, puede ser deseable absorber preferiblemente H<sub>2</sub>S antes que CO<sub>2</sub>, por ejemplo, para obtener una proporción óptima de valor energético de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S para una planta de Claus conectada a continuación. En este caso, se habla de un "lavado selectivo". Una proporción CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S desfavorable puede perjudicar el desempeño y la eficiencia de la planta de Claus debido a la formación de COS/CS<sub>2</sub> y a la coquización del catalizador de Claus o debido a un valor calorífico demasiado bajo.

Las aminas secundarias estéricamente impedidas, tales como 2-(2-ter-butilaminoetoxi)etanol, y aminas terciarias, tales como metildietanolamina (MDEA), muestran una selectividad cinética por H<sub>2</sub>S frente a CO<sub>2</sub>. Estas aminas no reaccionan directamente con CO<sub>2</sub>; más bien, CO<sub>2</sub> reacciona en una reacción lenta con la amina y con agua para obtener bicarbonato; en contraposición a esto, H<sub>2</sub>S reacciona en soluciones acuosas de amina. Aminas de este tipo son adecuadas, por lo tanto, principalmente para una eliminación selectiva de H<sub>2</sub>S de mezclas gaseosas que contienen CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S.

La eliminación selectiva de sulfuro de hidrógeno muchas veces se aplica en corrientes de fluido con presiones parciales bajas de gas ácido como, por ejemplo, en el gas de cola o durante el enriquecimiento de gas ácido (Acid Gas Enrichment, AGE), por ejemplo, para el enriquecimiento de H<sub>2</sub>S antes del procedimiento de Claus.

De esta manera, en la publicación US 4,471,138 se mostró que las aminas secundarias muy impedidas estéricamente, como 2-(2-ter-butilaminoetoxi)etanol, incluso en combinación con otras aminas como metildietanolamina, presentan una selectividad ostensiblemente más alta por H<sub>2</sub>S que metildietanolamina. Este efecto fue confirmado, entre otros, por Lu et al. en Separation and Purification Technology, 2006, 52, 209-217. La publicación EP 0 084 943 divulga el uso de alcanolaminas terciarias y alcanolaminas secundarias y terciarias muy impedidas estéricamente en soluciones de absorción para la eliminación selectiva de sulfuro de hidrógeno frente a dióxido de carbono de corrientes gaseosas.

La publicación EP 134 948 describe un absorbente que comprende un material alcalino y un ácido con un pKa de 6 o menos. Ácidos preferidos son ácido fosfórico, ácido fórmico o ácido clorhídrico. Se dice que principalmente la adición de ácido debe hacer más eficiente la extracción por arrastre de gases ácidos que contienen H<sub>2</sub>S.

La publicación US 4,618,481 divulga el retiro de sulfuro de hidrógeno de corrientes fluidas con una solución de absorción que contiene una amina muy impedida estéricamente y una sal de amina. La publicación US 4,892,674 divulga el retiro de sulfuro de hidrógeno de corrientes de fluido con una solución de absorción que contiene una amina y una sal de amina muy impedida estéricamente y/o un aminoácido estéricamente impedido. El documento enseña, entre otras cosas, por medio de la figura 3, que la selectividad por H<sub>2</sub>S de MDEA puede incrementarse adicionando sulfato de 2-(2-ter-butilaminoetoxi)etanol.

En el caso del tratamiento de gas natural (Natural Gas Treatment) para gasoducto puede ser deseable una eliminación selectiva de H<sub>2</sub>S frente a CO<sub>2</sub>. La etapa de absorción durante el tratamiento de gas natural se efectúa habitualmente a altas presiones de aproximadamente 20 a 130 bares (absolutos). Por lo regular se presentan presiones parciales de gas ácido ostensiblemente más altas en comparación con, por ejemplo, el tratamiento de gas de cola, o sea de, por ejemplo, al menos 0,2 bares para H<sub>2</sub>S y al menos 1 bar para CO<sub>2</sub>.

Un ejemplo de aplicación en este intervalo de presión se divulga en la publicación US 4,101,633, donde está descrito un procedimiento para el retiro de dióxido de carbono de mezclas de gases. Se usa un absorbente que comprende al menos 50% de una alcanolamina estéricamente impedida y al menos 10% de un aminoalcohol terciario. La publicación US 4,094,957 divulga un ejemplo de aplicación en este intervalo de presión en el cual se describe un procedimiento para eliminar dióxido de carbono de una mezcla de gases. Se usa un absorbente que comprende una sal básica o un hidróxido de metal alcalino, al menos una amina estéricamente impedida y un aminoácido de C<sub>4-8</sub>.

En muchos casos, en el tratamiento de gas natural se aspira a un retiro simultáneo de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>, en cuyo caso tienen que cumplirse los valores límites predefinidos de H<sub>2</sub>S, pero no se requiere un retiro completo de CO<sub>2</sub>. La especificación típica para gasoducto requiere un retiro de gases ácidos de aproximadamente 1,5 a 3,5 % en volumen de CO<sub>2</sub> y menos de 4 ppm en volumen de H<sub>2</sub>S. En estos casos no se desea una selectividad máxima por H<sub>2</sub>S.

La publicación US 2013/0243676 describe un procedimiento para la absorción de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> de una mezcla de gases con un absorbente que comprende éteramina-trietilenglicol-alcohol terciario muy impedida estéricamente o un derivado del mismo, así como una amina líquida.

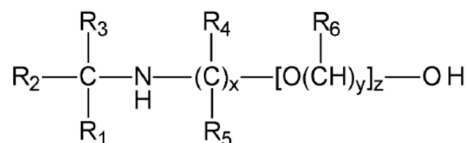
La publicación US 2010/288125 describe un absorbente para la eliminación selectiva de H<sub>2</sub>S de una corriente de fluido, el cual comprende una solución acuosa de una amina terciaria y/o una amina secundaria estéricamente impedida y un ácido.

El objetivo fundamental de la invención fue especificar un absorbente y un procedimiento que permitieran el ajuste de una selectividad definida por H<sub>2</sub>S a presiones como se presentan normalmente en el tratamiento de gas natural para gasoducto. La energía de regeneración requerida no ha de ser esencialmente incrementada en comparación con los absorbentes selectivos para H<sub>2</sub>S.

El objetivo se logra gracias a un absorbente para la eliminación selectiva de sulfuro de hidrógeno de una corriente de fluido seleccionada entre gases la cual comprende una solución acuosa que comprende:

a) una amina terciaria;

b) una amina secundaria estéricamente impedida de la fórmula general (I)



(I),

donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se seleccionan independientemente entre sí entre alquilo de C<sub>1-4</sub> e hidroxialquilo de C<sub>1-4</sub>; R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> se seleccionan respectivamente de manera independiente entre sí entre hidrógeno, alquilo de C<sub>1-4</sub> e hidroxialquilo de C<sub>1-4</sub>, con la condición de que al menos un residuo R<sub>4</sub> y/o R<sub>5</sub> en el átomo de carbono que se une directamente al átomo de nitrógeno represente alquilo de C<sub>1-4</sub> o hidroxil alquilo de C<sub>1-4</sub>, si R<sub>3</sub> es hidrógeno; x e y son números enteros de 2 a 4 y z es un número entero de 1 a 4; en cuyo caso la proporción molar entre b) y a) se encuentra en el intervalo de 0,3 a 0,7 y

c) un ácido en una cantidad calculada como equivalente de neutralización con respecto a los átomos de nitrógeno protonables en a) y b), de 1,0 a 9,0%.

Entre el ácido y las aminas según a) y/o b) se forman equilibrios de protonación. La situación de los equilibrios depende de la temperatura y el equilibrio se desplaza a altas temperaturas hacia el ion oxonio libre y/o la sal de amina con la entalpía de protonación más baja. Las aminas de la fórmula general (I) muestran una dependencia de la temperatura particularmente pronunciada del valor de pKa. Esto tiene como consecuencia que, a temperaturas relativamente más bajas, como las que predominan en la etapa de absorción, el valor de pH más alto promueve la absorción eficiente de gas ácido, mientras que, a temperaturas relativamente más altas, como las que predominan en la etapa de desorción, el valor de pH más bajo apoya la liberación del gas ácido absorbido. Se espera que una gran diferencia de valores de pH del absorbente entre la temperatura de absorción y la de desorción provoque una energía de regeneración más baja.

Variando la proporción molar entre b) y a) dentro de los límites indicados, puede adaptarse la selectividad por H<sub>2</sub>S a los requisitos respectivos. A pesar de la selectividad reducida de H<sub>2</sub>S, la energía de regeneración es igual o más baja que la de un absorbente selectivo para H<sub>2</sub>S.

En general, la concentración total de a) y b) en la solución acuosa es de 10 a 60 % en peso, preferiblemente de 20 a 50 % en peso, de modo particularmente preferido de 30 a 50 % en peso.

La solución acuosa contiene ácido en una cantidad calculada como equivalente de neutralización con respecto a los átomos de nitrógeno protonables en a) y b), de 1,0 a 9,0 %, preferiblemente de 2,5 a 6,5 %.

5 Por un "equivalente de neutralización" se entiende la fracción ficticia de una molécula de ácido que durante la reacción de neutralización en solución acuosa es capaz de entregar un protón. Por ejemplo, una molécula de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> corresponde a dos equivalentes de neutralización, una molécula de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> corresponde a tres equivalentes de neutralización.

10 El término "átomos de nitrógeno protonables" se refiere a la suma de los átomos de nitrógeno contenidos en las aminas según a) y b), los cuales pueden protonarse en solución acuosa. Estos son por lo regular átomos de nitrógeno de grupos amino.

15 Se ha encontrado que el absorbente está sujeto a los límites de estabilidad dentro de los límites de la composición que se han definido anteriormente. Cantidades de ácido más altas que las especificadas o una relación molar mayor de b) a a) conducen a un deterioro de la estabilidad y a la descomposición acelerada del absorbente a una temperatura elevada.

20 El absorbente de la invención contiene en calidad de componente a) al menos una amina terciaria. Por una "amina terciaria" se entienden compuestos que tienen al menos un grupo amino terciario. La amina terciaria preferentemente contiene grupos amino terciarios exclusivamente, lo que significa que no contiene ningún grupo amino primario o secundario además de al menos un grupo amino terciario. La amina terciaria es preferentemente una monoamina. La amina terciaria preferentemente no dispone de grupos ácidos tales como, principalmente, grupos de ácido fosfónico, ácido sulfónico y/o ácido carboxílico.

Entre las aminas terciarias a) adecuadas se cuentan principalmente:

1. Alcanolaminas terciarias como

25 Bis(2-hidroxietyl)-metilamina (metildietanolamina, MDEA), tris(2-hidroxietyl)amina (trietanolamina, TEA), tributanolamina, 2-dietilaminoetanol (dietiletanolamina, DEEA), 2-dimetilaminoetanol (dimetiletanolamina, DMEA), 3-dimetilamino-1-propanol (N,N-dimetilpropanolamina), 3-dietilamino-1-propanol, 2-diisopropilaminoetanol (DIEA), N,N-bis(2-hidroxietyl)metilamina (metildiisopropanolamina, MDIPA);

2. Amino éteres terciarios como

3-metoxipropildimetilamina;

30 3. Poliaminas terciarias, por ejemplo, diaminas bisterciarias como

N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N-dietil-N',N'-dimetiletildiamina, N,N,N',N'-tetraetiletildiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-propandiamina (TMPDA), N,N,N',N'-tetraetil-1,3-propandiamina (TEPDA), N,N-dimetil-N',N'-dietiletildiamina (DMDEEDA), 1-dimetilamino-2-dimetilaminoetoxietano (bis[2-(dimetilamino)etil]éter); y sus mezclas.

35 En general se prefieren alcanolaminas terciarias, es decir aminas con al menos un grupo de hidroxialquilo unido al átomo de nitrógeno. Particularmente se prefieren metildietanolamina (MDEA).

40 El absorbente según la invención contiene una amina secundaria estéricamente impedida de la fórmula (I). En la fórmula (I) R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> representa preferentemente metilo o etilo; R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> representan preferentemente metilo o hidrógeno. Aminas secundarias estéricamente impedidas adecuadas comprenden amino-éter-alcanoles secundarios tales como, por ejemplo, los compuestos divulgados en la publicación US 4,471,138. Los amino-éter-alcanoles secundarios comprenden, por ejemplo, 2-(2-ter-butilaminoetoxi)etanol (TBAEE), 2-(2-ter-butilamino)propoxietanol, ter-Aamilaminoetoxietanol, (1-metil-1-etilpropilamino)etoxietanol, 2-2-(2-iso-propilamino)propoxietanol y sus mezclas. Se prefiere 2-(2-ter-butilaminoetoxi)etanol (TBAEE).

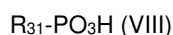
Las aminas de la fórmula (I) comprenden aquellas que en el estado de la técnica se designan como aminas muy impedidas estéricamente y presentan un parámetro estérico (constante de Taft) E<sub>s</sub> de más de 1,75.

45 El absorbente según la invención contiene al menos un ácido. De manera adecuada, el ácido se selecciona entre ácidos protónicos (ácidos de Brönstedt), de preferencia con un valor de pKa de menos de 6, principalmente de menos de 5. En el caso de ácidos con varias etapas de disociación y, por consiguiente, varios valores de pKa, este requisito se cumple si uno de los valores de pKa se encuentra en el intervalo indicado

50 El ácido se selecciona entre ácidos orgánicos e inorgánicos. Ácidos orgánicos adecuados comprenden, por ejemplo, ácidos fosfónicos, ácidos sulfónicos, ácidos carboxílicos y aminoácidos. En determinadas formas de realización el ácido es un ácido polibásico.

Ácidos adecuados son, por ejemplo, ácidos minerales tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido amidosulfúrico, ácido fosfórico, ésteres parciales de ácido fosfórico, por ejemplo mono y dialquil fosfatos y mono- y diaril fosfatos tales como fosfato de tridecilo, fosfato de dibutilo, fosfato de difenilo y fosfato de bis(2- etilhexilo); ácido bórico; ácidos carboxílicos, por ejemplo ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valérico, ácido isovalérico, ácido piválico, ácido caproico, n-heptanoico, ácido caprílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido pelargónico, ácido caproico, ácido neodecanoico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido aráquico, ácido behénico; ácidos policarboxílicos alifáticos saturados tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico; ácidos mono- y policarboxílicos cicloalifáticos tales como el ácido ciclohexanocarboxílico, ácido hexahidroftálico, ácido tetrahidroftálico, ácidos resínicos, ácidos nafténicos; ácidos hidroxicarboxílicos alifáticos tales como ácido glicólico, ácido láctico, ácido mandélico, ácido hidroxibutírico, ácido tartárico, ácido málico, ácido cítrico; ácidos carboxílicos alifáticos halogenados tales como el ácido tricloroacético o ácido 2-cloropropiónico; ácidos mono- y policarboxílicos aromáticos tales como ácido benzoico, ácido salicílico, ácido gálico, los ácidos toluicos isómeros de posición, ácidos metoxibenzoicos, ácidos clorobenzoicos, ácidos nitrobenzoico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico; mezclas técnicas de ácidos carboxílicos, por ejemplo, ácidos versáticos; ácidos sulfónicos tales como ácido metilsulfónico, ácido butilsulfónico, ácido 3-hidroxiopropilsulfónico, ácido sulfoacético, ácido bencenosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido p-xilenosulfónico, ácido 4-dodecylbencenosulfónico, ácido 1-naftalenosulfónico, ácido dinonilnaftalenosulfónico y ácido dinonilnaftalenodisulfónico, ácido trifluorometil- o nonafluoro-n-butilsulfónico, ácido alcanforsulfónico, ácido 2-(4-(2-hidroxietil)-1-piperazinil)etansulfónico (HEPES);

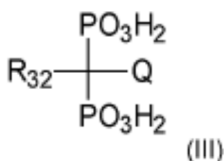
ácidos fosfónicos orgánicos, por ejemplo, ácidos fosfónicos de la fórmula II



en la cual  $R_{31}$  representa alquilo de  $C_{1-18}$ , que opcionalmente está sustituido por hasta cuatro substituyentes que se seleccionan independientemente entre carboxilo, carboxamido, hidroxilo y amino.

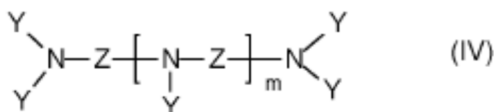
Estos incluyen ácidos alquilsulfónicos tales como el ácido metilsulfónico, ácido propilsulfónico, ácido 2-metilpropilsulfónico, ácido t-butilsulfónico, ácido n-butilsulfónico, ácido 2,3-dimetilbutilsulfónico, ácido octilsulfónico; ácidos hidroxialquilsulfónicos tales como ácido hidroximetilsulfónico, ácido 1-hidroxietilsulfónico, ácido 2-hidroxietilsulfónico; ácidos arilsulfónicos tales como el ácido fenilsulfónico, ácido toilsulfónico, ácido xililsulfónico, ácidos aminoalquilsulfónicos, tales como ácido aminometilsulfónico, ácido 1-aminoetilsulfónico, ácido 1-dimetilaminoetilsulfónico, ácido 2-aminoetilsulfónico, ácido 2-(N-metilamino)etilsulfónico, ácido 3-aminopropilsulfónico, ácido 2-aminopropilsulfónico, ácido 1-aminopropilsulfónico, ácido 1-aminopropil-2-cloropropilsulfónico, ácido 2-aminobutilsulfónico, ácido 3-aminobutilsulfónico, ácido 1-aminobutilsulfónico, ácido 4-aminobutilsulfónico, ácido 2-aminopentilsulfónico, ácido 5-aminopentilsulfónico, ácido 2-aminohexilsulfónico, ácido 5-aminohexilsulfónico, ácido 2-aminooctilsulfónico, ácido 1-aminooctilsulfónico, ácido 1-aminobutilsulfónico; ácidos amidoalquilsulfónicos tales como ácido 3-hidroximetilamino-3-oxopropilsulfónico; y ácidos fosfonocarboxílicos tales como ácido 2-hidroxifosfonoacético y ácido 2- fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico;

Ácidos fosfónicos de la fórmula III



en la cual  $R_{32}$  representa H o alquilo de  $C_{1-6}$ , Q representa H, OH o  $NY_2$  e Y representa H o  $CH_2PO_3H_2$ , tal como ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico;

ácidos fosfónicos de la fórmula IV



en la cual Z representa alquileno de  $C_{2-6}$ , cicloalcandiilo, fenileno, o alquileno de  $C_{2-6}$ , el cual se interrumpe por cicloalcandiilo o fenileno, Y representa  $CH_2PO_3H_2$  y m representa 0 a 4, tal como ácido etilendiamin-tetra(metilenfosfónico), ácido dietilentriamin-penta(metilenfosfónico) y ácido bis(hexametilen)triamin-penta(metilenfosfónico);

## ES 2 705 764 T3

ácidos fosfónicos de la fórmula V



en la cual  $R_{33}$  representa alquilo de  $C_{1-6}$ , hidroxialquilo de  $C_{2-6}$  o Y e Y representa  $CH_2PO_3H_2$ , tal como ácido nitrilo-tris(metilenfosfónico) y ácido 2-hidroxi-etiliminobis(metilenfosfónico);

5 ácidos aminocarboxílicos terciarios, es decir, ácidos aminocarboxílicos que tienen grupos amino terciarios, y los ácidos N-sec-alquilaminocarboxílicos y ácidos N-teralquilamino-carboxílicos, es decir, aminoácidos que tienen grupos amino y que tienen al menos un átomo de carbono secundario o terciario inmediatamente adyacente al grupo amino, tales como

10  $\alpha$ -aminoácidos que tienen grupos amino terciarios o grupos amino que tienen al menos un átomo de carbono secundario o terciario inmediatamente adyacente al grupo amino, tales como N,N-dimetilglicina (ácido dimetilaminoacético), N,N-dietilglicina, alanina (ácido 2-aminopropiónico), N-metilalanina (ácido 2-(metilamino)propiónico), N,N-dimetilalanina, N-etilalanina, 2-metilalanina (ácido 2-aminoisobutírico), leucina (ácido 2-amino-4-metilpentan-1-óico), N-metileucina, N,N-dimetileucina, isoleucina (ácido 1-amino-2-metilpentanoico), N-metilisoleucina, N,N-dimetilisoleucina, valina (ácido 2-aminoisovalérico),  $\alpha$ -metilvalina (ácido 2-amino-2-metilisovalérico), N-metilvalina (ácido 2-metilaminoisovalérico), N,N-dimetilvalina, prolina (ácido pirrolidin-2-carboxílico), N-metilprolina, N-metilserina, N,N-dimetilserina, ácido 2-(metilamino)isobutírico, ácido piperidin-2-carboxílico, ácido N-metilpiperidin-2-carboxílico,

20  $\beta$ -aminoácidos que tienen grupos amino terciarios o grupos amino que tienen al menos un átomo de carbono secundario o terciario inmediatamente adyacente al grupo amino, tales como ácido 3-dimetilaminopropiónico, ácido N-metiliminodipropiónico, ácido N-metilpiperidina-3-carboxílico,

$\gamma$ -aminoácidos que tienen grupos amino terciarios o grupos amino que tienen al menos un átomo de carbono secundario o terciario inmediatamente adyacente al grupo amino, tales como ácido 4-dimetilaminobutírico,

25 o ácidos aminocarboxílicos que tienen grupos amino terciarios o grupos amino que tienen al menos un átomo de carbono secundario o terciario inmediatamente adyacente al grupo amino, tales como ácido N-metilpiperidina-4-carboxílico.

Entre los ácidos inorgánicos, se prefieren ácido fosfórico y ácido sulfúrico.

Entre los ácidos carboxílicos, se prefieren ácido fórmico, ácido acético, ácido benzoico, ácido succínico y ácido adípico.

Entre los ácidos sulfónicos, se prefieren ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico y 2-(4-(2-hidroxi-etil)-1-piperazinil)etanosulfónico (HEPES).

30 Entre los ácidos fosfónicos, se prefieren ácido 2-hidroxi-fosfonoacético, ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico, ácido 1-hidroxi-etano-1,1-difosfónico, ácido etilendiaminatetra(metilenfosfónico), ácido dietilentriaminapenta(metilenfosfónico), ácido bis(hexametilen)triamina-penta(metilenfosfónico) (HDTMP) y ácido nitrilo-tris(metilenfosfónico), entre los cuales se prefiere particularmente el ácido 1-hidroxi-etano-1,1-difosfónico.

35 Entre los ácidos aminocarboxílicos que tienen grupos amino terciarios o grupos amino que tienen al menos un átomo de carbono secundario o terciario inmediatamente adyacente al grupo amino, se prefieren N,N-dimetilglicina y N-metilalanina.

El ácido particularmente preferido es un ácido inorgánico.

El absorbente también puede contener aditivos tales como inhibidores de corrosión, enzimas, etc. En general, la cantidad de tales aditivos está en el intervalo de aproximadamente 0,01 % a 3% en peso del absorbente.

40 Preferentemente, el absorbente no contiene amina primaria o secundaria sin impedimento estérico. Los compuestos de este tipo actúan como fuertes promotores de la absorción de  $CO_2$ . Como resultado de su presencia, puede perderse la selectividad por  $H_2S$  del absorbente.

Por una amina primaria o secundaria estéricamente no impedida se entienden compuestos que disponen de grupos amino primarios o secundarios al que sólo se unen átomos de hidrógeno o átomos de carbono primarios.

45 La invención también se refiere a un procedimiento para la eliminación de gases ácidos de una corriente de fluido, en el que la corriente de fluido se pone en contacto con el absorbente definido anteriormente.

Por lo regular, el absorbente cargado se regenera por

a) calentamiento,

b) descompresión,

- c) extracción por arrastre con un fluido inerte  
o una combinación de dos o todas estas medidas.

5 El procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado para el tratamiento de todo tipo de fluidos. Los fluidos son, por una parte, gases tales como gas natural, gas de síntesis, gas de horno de coque, gas de craqueo, el gas de gasificación de carbón, gas de ciclo, gases de relleno sanitario y gases de combustión y, por otra parte, son fluidos que son esencialmente inmiscibles con el absorbente, tal como LPG (Liquefied Petroleum Gas o gas licuado de petróleo) o NGL (Natural Gas Liquids o líquidos de gas natural). El procedimiento de acuerdo con la invención es particularmente adecuado para el tratamiento de corrientes de fluidos hidrocarbonados. Los hidrocarburos contenidos son, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos tales como hidrocarburos de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tales como metano, hidrocarburos insaturados tales como etileno o propileno, o hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno o xileno.

10 El procedimiento y el absorbente de acuerdo con la invención son adecuados para la eliminación de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S. Además del dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno, es posible que otros gases ácidos estén presentes en la corriente de fluido, tales como COS y mercaptanos. Además, también es posible eliminar SO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub> y HCN.

15 El procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado para la eliminación selectiva de sulfuro de hidrógeno respecto de CO<sub>2</sub>. En el presente contexto, por "selectividad para sulfuro de hidrógeno" se entiende el valor del siguiente cociente:

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

20 donde y(H<sub>2</sub>S)<sub>alimentación</sub> representa la fracción molar (mol/mol) de H<sub>2</sub>S en el fluido de partida, y(H<sub>2</sub>S)<sub>tratado</sub> es la fracción molar en el fluido tratado, y(CO)<sub>alimentación</sub> es la fracción molar de CO<sub>2</sub> en el fluido de partida y y(CO<sub>2</sub>)<sub>tratado</sub> es la fracción molar de CO<sub>2</sub> en el fluido tratado.

En formas preferidas de realización, la corriente de fluido es una corriente de fluido que contiene hidrocarburos, principalmente una corriente de gas natural. De modo particularmente preferido, la corriente de fluido comprende más de 1,0 % en volumen de hidrocarburos, de modo muy particularmente preferido a más de 5,0 % en volumen de hidrocarburos, del modo más preferido más de 15% en volumen de hidrocarburos.

25 La presión parcial de sulfuro de hidrógeno en la corriente de fluido es habitualmente de al menos 2,5 mbares. En formas preferidas de realización, en la corriente de fluido se encuentra presente una presión parcial de sulfuro de hidrógeno de al menos 0,1 bar, principalmente de al menos 1 bar, y una presión parcial de dióxido de carbono de al menos 0,2 bar, principalmente de al menos 1 bar. De modo particularmente preferido, en la corriente de fluido se encuentra una presión parcial de sulfuro de hidrógeno de al menos 0,1 bar y una presión parcial de dióxido de carbono de al menos 1 bar. De modo muy particularmente preferido, en la corriente de fluido se encuentra presente una presión parcial de sulfuro de hidrógeno de al menos 0,5 bar y una presión parcial de dióxido de carbono de al menos 1 bar. Las presiones parciales indicadas se refieren a la corriente de fluido en el caso de un contacto por primera vez con el absorbente en la etapa de absorción.

35 En formas preferidas de realización, en la corriente de fluido se encuentra presente una presión total de al menos 3,0 bares, de modo particularmente preferido de al menos 5,0 bares, de modo muy particularmente preferido de al menos 20 bares. En formas preferidas de realización, en la corriente de fluido se encuentra una presión total a lo sumo de 180 bares. La presión total se refiere a la corriente de fluido en el caso de contacto por primera vez con el absorbente en la etapa de absorción.

40 En el procedimiento según la invención, en una etapa de absorción, la corriente de fluido en un aparato para absorción se pone en contacto con el absorbente, por lo cual el dióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno se eliminan por lavado al menos parcialmente. Se obtiene una corriente de fluido empobrecida en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S y un absorbente cargado con CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S.

45 Como aparato para absorción funge un dispositivo de lavado empleado en procedimientos habituales de lavado. Los dispositivos adecuados para el lavado son, por ejemplo, materiales de llenado, columnas de empaquetamiento y columnas de platos, contactores de membrana, lavadores de flujo radial, lavadores de chorro, lavadores Venturi y lavadores de pulverización rotatorios, preferentemente columnas que tienen empaquetamiento estructurado, que tienen materiales de llenado y que tienen platos, con más preferencia columnas que tienen platos y que tienen empaquetamiento al azar. El tratamiento de la corriente de fluido se efectúa preferentemente con el absorbente en una columna en contracorriente. El fluido se alimenta generalmente a la región inferior y el absorbente en la región superior de la columna. En las columnas de plato se instalan platos de tamiz, platos de burbujas, platos de válvula,

sobre las cuales fluye el líquido. Las columnas que tienen empaquetamientos al azar se pueden llenar con diferentes cuerpos moldeados. El intercambio de calor y de sustancias mejora mediante el aumento del área de superficie causado por los cuerpos moldeados, que son normalmente de aproximadamente 25 a 80 mm de tamaño. Ejemplos conocidos son el anillo Raschig (un cilindro hueco), anillo de Pall, anillo hiflow, monturas Intalox y similares. Los materiales de llenado se pueden introducir en la columna de una manera ordenada, o bien al azar (como un lecho). Los materiales posibles incluyen vidrio, cerámica, metal y plásticos. Los empaquetamientos estructurados son un desarrollo ulterior del material de llenado ordenado. Tienen una estructura moldeada regular. Como resultado, es posible en el caso de los empaquetamientos estructurados reducir las caídas de presión en el flujo de gas. Hay varios diseños de empaquetamientos estructurados, por ejemplo, empaquetamientos de tejido o empaquetamientos de metal laminado. Los materiales utilizados pueden ser de metal, plástico, vidrio y cerámica.

La temperatura del absorbente en la etapa de absorción en general es de aproximadamente 30 a 100 °C, y al usar una columna es, por ejemplo, de 30 a 70 °C en la parte superior de la columna y de 50 a 100 °C en la parte inferior de la columna.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede comprender uno o más, especialmente dos, etapas de absorción sucesivas. La absorción puede llevarse a cabo en una pluralidad de etapas parciales sucesivas; en tal caso, el gas crudo que contiene los componentes ácidos del gas se pone en contacto respectivamente con una subcorriente del absorbente en cada una de las etapas parciales. El absorbente con el que se pone en contacto el gas crudo puede estar ya parcialmente cargado con gases ácidos, es decir que puede ser, por ejemplo, un absorbente que ha sido reciclado a partir de una etapa de absorción subsiguiente en la primera etapa de absorción, o ser un absorbente parcialmente regenerado. Con respecto a la realización de la absorción de dos etapas, se hace referencia a las publicaciones EP 0 159 495, EP 0 190 434, EP 0 359 991 y WO 00100271.

El procedimiento según la invención puede comprender una o varias, principalmente dos, etapas de absorción consecutivas. La absorción puede realizarse en varias etapas parciales consecutivas, en cuyo caso el gas crudo que contiene los componentes ácidos de gas se pone en contacto respectivamente con una corriente parcial del absorbente. El absorbente, con el cual el gas crudo se pone en contacto, ya puede estar cargado parcialmente, es decir que puede tratarse de un absorbente que ha sido retornado a la primera etapa de absorción desde una etapa subsiguiente de absorción, o puede tratarse de absorbente parcialmente regenerado. Con respecto a la realización de la absorción en dos etapas se hace referencia a las publicaciones EP 0 159 495, EP 0 190 434, EP 0 359 991 y WO 00100271.

El procedimiento preferentemente comprende una etapa de regeneración en la cual se regenera el absorbente cargado con CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S. En la etapa de regeneración, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S y opcionalmente otros constituyentes del gas ácido se liberan del absorbente cargado con CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S para obtener un absorbente regenerado. Preferentemente, el absorbente regenerado posteriormente se recicla en la etapa de absorción. Por lo regular, la etapa de regeneración comprende al menos una de las medidas de calentamiento, descompresión y extracción por arrastre con un fluido inerte.

La etapa de regeneración preferentemente comprende el calentamiento del absorbente cargado con los constituyentes del gas ácido, por ejemplo, por medio de un hervidor, evaporador de circulación natural, evaporador de circulación forzada o evaporador de descompresión de circulación forzada. Los gases ácidos absorbidos se extraen por arrastre mediante el vapor de agua obtenido por el calentamiento de la solución. En lugar de vapor, también es posible usar un fluido inerte tal como nitrógeno. La presión absoluta en el aparato para desorción es normalmente de 0,1 a 3,5 bares, preferentemente 1,0 a 2,5 bares. La temperatura es normalmente 50 °C a 170 °C, preferentemente 80 °C a 130 °C, en cuyo caso la temperatura depende naturalmente de la presión.

La etapa de regeneración puede comprender, en forma alternativa o adicional, una descompresión. Esta incluye al menos una descompresión del absorbente cargado desde una presión más alta, tal como predomina durante la realización de la etapa de absorción a una presión más baja. La descompresión se puede lograr, por ejemplo, por medio de una válvula de mariposa y/o una turbina de descompresión. La regeneración con una etapa de descompresión se describe, por ejemplo, en las publicaciones US 4.537.753 y US 4.553.984.

La liberación de los componentes ácidos de gas puede efectuarse en la etapa de regeneración, por ejemplo, en una columna de descompresión, por ejemplo, un recipiente de evaporación instalado vertical u horizontalmente o en una columna en contracorriente con dispositivos externos.

La columna de regeneración también puede ser una columna que tiene material de llenado, empaquetamiento o platos. La columna de regeneración tiene un calentador en el fondo, por ejemplo, un evaporador de circulación forzada con una bomba de circulación. En la parte superior, la columna de regeneración tiene una salida para los gases ácidos liberados. Los vapores del medio de absorción arrastrados se condensan en un condensador y se reciclan a la columna.

Es posible conectar varias columnas de descompresión en serie, en las cuales la regeneración se efectúa a diferentes presiones. Por ejemplo, la regeneración puede efectuarse en una columna de descompresión preliminar a una presión alta, la cual se encuentra típicamente alrededor de 1,5 bares por encima de la presión parcial de los componentes ácidos del gas en la etapa de absorción, y en una columna de descompresión principal a una presión baja, por ejemplo,



de 1 a 2 bares absolutos. La regeneración con dos o más etapas de descompresión se describe en las publicaciones US 4,537, 753, US 4,553, 984, EP 0 159 495, EP 0 202 600, EP 0 190 434 y EP 0 121 109.

5 Debido a la adaptación óptima del contenido de los componentes de amina y del ácido, el absorbente de la invención tiene una alta capacidad de carga con gases ácidos, que también pueden desorberse de nuevo fácilmente. De esta manera, es posible reducir significativamente el consumo de energía y la circulación de disolvente en el procedimiento de acuerdo con la invención.

Para una demanda mínima de energía durante la regeneración del absorbente, es ventajoso cuando existe una diferencia máxima entre el valor de pH a la temperatura de la absorción y el valor de pH a la temperatura de la desorción, ya que esto facilita la separación entre los gases ácidos y el absorbente.

10 La invención se ilustra con más detalle mediante el dibujo adjunto y los ejemplos que siguen.

La Fig. 1 es un diagrama esquemático de una planta adecuada para realizar el procedimiento de acuerdo con la invención

15 Según la Fig. 1 por medio de la entrada Z, un gas que contiene sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono, pretratado adecuadamente, se pone en contacto en contracorriente, en un aparato para absorción A1, con el absorbente regenerado que se incorpora por el conducto de absorbente 1.01. El absorbente elimina sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono del gas, por absorción; en tal caso se obtiene un gas puro, empobrecido en sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono por medio del conducto de gas de escape 1.02.

20 Por medio del conducto de absorbente 1.03, el intercambiador de calor 1.04 en que el absorbente cargado con CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S se calienta con el calor del absorbente regenerado que se ha conducido por medio del conducto de absorbente 1.05, y el conducto de absorbente 1.06, el absorbente cargado con CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S se incorpora a la columna de desorción D y se regenera.

Entre el aparato de absorción A1 y el intercambiador de calor 1.04, puede proporcionarse un recipiente de descompresión (no representado en la fig. 1), en el que el absorbente cargado con CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S se descomprime a, por ejemplo, 3 a 15 bares.

25 De la parte inferior de la columna de desorción D, el absorbente se conduce al hervidor 1.07, donde se calienta. El vapor que contiene principalmente agua se recicla en la columna de desorción D, mientras que el absorbente regenerado se incorpora de nuevo al aparato de absorción A1 por el conducto de absorbente 1.05, por el intercambiador de calor 1.04 en que el absorbente regenerado calienta el absorbente cargado con CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S y él mismo se enfría en esta operación, por el conducto de absorbente 1.08, por el enfriador 1.09 y por el conducto de absorbente 1.01. En lugar del hervidor mostrado, también es posible usar otros tipos de intercambiador de calor para generar el vapor de extracción, tal como un evaporador de circulación natural, evaporador de circulación forzada o evaporador flash de circulación forzada. En el caso de estos tipos de evaporadores, una corriente de fase mixta del absorbente regenerado y el vapor de extracción se hace retornar al fondo de la columna de desorción, donde se lleva a cabo la separación de fase entre el vapor y el absorbente. El absorbente regenerado en el intercambiador de calor 30 1.04 se extrae de la corriente de circulación desde el fondo de la columna de desorción al evaporador o se conduce por un conducto separado directamente desde el fondo de la columna de desorción hacia el intercambiador de calor 1.04.

40 El gas que contiene CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S liberado en la columna de desorción D deja la columna de desorción D por el conducto de gas de escape 1.10. Esto se lleva a cabo en un condensador con separación de fases integrada 1.11, donde se separa del vapor de absorbente arrastrado. En esta y todas las otras plantas adecuadas para la ejecución del procedimiento de acuerdo con la invención, la condensación y separación de fases también pueden estar presente separadas entre sí. Posteriormente, un líquido que se compone principalmente de agua se conduce por el conducto de absorbente 1.12 en la región superior de la columna de desorción D, y el gas que contiene CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S se descarga por el conducto de gas 1.13

#### 45 Ejemplos

En los ejemplos, se usan las siguientes abreviaturas:

MDEA: Metildietanolamina

TBAEE: 2-(2-ter-butilaminoetoxi)etanol

#### Ejemplo 1

50 La dependencia de la temperatura del pH de las soluciones acuosas de amina o soluciones de amina parcialmente neutralizadas se determinó en el intervalo de temperatura de 20 °C a 120 °C. Se utilizó un aparato de presión, en la que el valor de pH puede medirse hasta 120 °C.

En la siguiente tabla se indica el pH (50°C), el pH (120°C) y la diferencia pH (50°C) – pH (120°C).

Ej.	Composición	b / a**	NG*** [%]	pH (50°C)	pH (120°C)	pH(50°C) - pH (120°C)
1-1*	40% MDEA	-	-	11,01	9,58	1,43
1-2*	40% MDEA + 0,5% H3PO4	-	5,02	9,76	8,29	1,47
1-3*	40% MDEA + 6,2% TBAEE + 0,118% H2SO4	0,11	0,64	10,87	9,2	1,67
1-4*	40% MDEA+ 6,2% TBAEE + 1,89% H2SO4	0,11	10,30	9,45	7,9	1,55
1-5	30% MDEA + 15% TBAEE + 0,3% H2SO4	0,37	1,77	10,57	8,83	1,74
1-6	30% MDEA + 15% TBAEE + 0,6% H2SO4	0,37	3,55	10,21	8,4	1,81
1-7	30% MDEA + 15% TBAEE + 0,8% H2SO4	0,37	4,73	9,89	8,16	1,73
1-8	30% MDEA + 15% TBAEE + 1,2% H2SO4	0,37	7,10	9,79	8,13	1,66
1-9*	30% MDEA + 15% TBAEE + 1,6% H2SO4	0,37	9,46	9,77	7,9	1,87
1-10	30% MDEA + 15% TBAEE + 0,3% H3PO4	0,37	2,66	10,56	8,81	1,75
1-11	30% MDEA + 15% TBAEE + 0,8% H3PO4	0,37	7,10	10,21	8,49	1,72
1-12*	30% MDEA + 15% TBAEE + 1,6% H3PO4	0,37	14,21	9,82	8,06	1,76
* Ejemplo comparativo						
** proporción molar de b / a						
*** Grado de neutralización (referido a TBAEE + MDEA)						

5 Puede reconocerse que en los ejemplos según la invención se presenta una diferencia más grande entre los valores de pH a 50 y 120 °C. Puesto que la absorción se efectúa en el intervalo de 50 °C y la desorción o regeneración en el intervalo de 120 °C, la diferencia más grande de valores de pH es un indicio de una regeneración energéticamente mejorada.

## Ejemplo 2

En una planta piloto, la absorción de CO<sub>2</sub> y la energía de calentamiento incorporada durante la regeneración en el caso de una concentración definida de H<sub>2</sub>S del gas purificado se examinaron para los absorbentes acuosos.

10 La planta piloto correspondió a la fig. 1. En el aparato de absorción, se usó un empaquetamiento estructurado. Predominó una presión de 60 bares. La altura del empaquetamiento en el aparato de absorción fue de 3,2 m con un diámetro de columna de 0,0531 m. En el aparato de desorción se usó un empaquetamiento estructurado. Predominó una presión de 1,8 bar. La altura del empaquetamiento en el aparato de desorción fue de 6 m con un diámetro de 0,085 m.

15 Una mezcla de gases de 93% en volumen de N<sub>2</sub>, 5% en volumen de CO<sub>2</sub> y 2% en volumen de H<sub>2</sub>S se introdujo en el aparato de absorción a un caudal másico de 47 kg/h y una temperatura de 40 °C. En el aparato de absorción la tasa de circulación del absorbente fue de 60 kg/h. La temperatura del absorbente fue de 50 °C. La energía de regeneración se ajustó de manera que se logró una concentración de H<sub>2</sub>S de 5 ppm en el gas purificado.

La siguiente tabla muestra los resultados de estos experimentos:

Ej.	Composición acuosa	y(CO <sub>2</sub> ) a la salida del aparato de absorción [% en volumen]	Energía de regeneración relativa ** [%]
2-1*	40% MDEA	1,87	100,0
2-2*	40% MDEA + 0,5% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,89	73,3
2-3*	30% MDEA + 15% TBAEE	0,91	91,6
2-4	30% MDEA + 15% TBAEE + 0,8% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,99	57,8
2-5*	30% MDEA + 15% TBAEE + 1,6% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,15	56,9
2-6	30% MDEA + 15% TBAEE + 0,6% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,54	65,1
2-7	30% MDEA + 15% TBAEE + 0,8% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,47	64,8
2-8	30% MDEA + 15% TBAEE + 1,2% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,50	64,1
2-9*	30% MDEA + 15% TBAEE + 1,6% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,55	62,2
* Ejemplo comparativo			
** con respecto al ejemplo 2-1*			

Al comparar el ejemplo comparativo 2-2\* con los ejemplos 2-4 a 2-9 puede reconocerse que el uso conjunto de TBAEE causa una absorción incrementada de CO<sub>2</sub> (concentración más baja de CO<sub>2</sub> y(CO<sub>2</sub>) a la salida del aparato de absorción) a = absorción de H<sub>2</sub>S. Al mismo tiempo, la energía de calentamiento incorporada durante la regeneración permanece aproximadamente igual o cae. La comparación del ejemplo comparativo 2-3\* con los ejemplos 2-6 a 2-9 muestra que la adición de ácido reduce ostensiblemente la energía incorporada durante la regeneración. Puesto que la concentración de H<sub>2</sub>S en el gas purificado siempre fue de 5 ppm, los ejemplos muestran cómo se hace posible el ajuste de una selectividad definida para H<sub>2</sub>S por medio de la variación de las composiciones dentro de los límites según la invención.

### 10 Ejemplo 3:

Se estudió la estabilidad de diferentes absorbentes acuosos.

Las soluciones acuosas que tienen un contenido de MDEA y TBAEE de acuerdo con la siguiente tabla y respectivamente una carga de 20 m<sup>3</sup> (STP)/t(absorbente) CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S se mantuvieron en un recipiente cerrado a una temperatura de 160 °C durante 125 horas. Posteriormente se determinó el contenido de MDEA no descompuesta, y se calculó la fracción de MDEA descompuesta.

15

Los resultados se recopilan en la siguiente tabla.

Ej.	MDEA [% en peso]	TBAEE [% en peso]	Ácido	NG** [%]	MDEA descompuesta [%]
3-1*	35,7	12,1	3,7 % en peso H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20,1	20
3-2*	35,7	12,1	2,0 % en peso H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10,9	19
3-3	35,7	12,1	1,0 % en peso H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,4	14
3-4	35,7	12,1	0,5 % en peso H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,7	8

## ES 2 705 764 T3

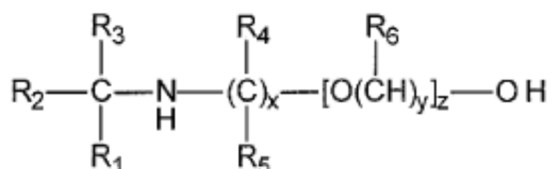
Ej.	MDEA [% en peso]	TBAEE [% en peso]	Ácido	NG** [%]	MDEA descompuesta [%]
3-5*	35,7	12,1	-	-	2,5
* Ejemplo comparativo					
** Grado de neutralización (referido a TBAEE + MDEA)					

Es evidente que la presencia de ácido acelera la descomposición de MDEA. El grado de descomposición depende de la cantidad de ácido, por lo que es ventajosa una cantidad relativamente pequeña de ácido como en las composiciones de acuerdo con la invención.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para eliminar gases ácidos de una corriente de fluido seleccionada entre gases, la cual presenta una presión total de al menos 3,0 bares, en el cual la corriente de fluido se pone en contacto con un absorbente, el cual comprende una solución acuosa que comprende:

- 5 a) una amina terciaria;  
b) una amina secundaria estéricamente impedidos la de la fórmula general (I)



(I),

- 10 en la cual R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se seleccionan respectivamente, de modo independiente entre sí, entre alquilo de C<sub>1-4</sub> e hidroxialquilo de C<sub>1-4</sub>; R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> se seleccionan respectivamente de manera independiente entre sí entre hidrógeno, alquilo de C<sub>1-4</sub> e hidroxialquilo de C<sub>1-4</sub>,

con la condición de que al menos un residuo R<sub>4</sub> y/o R<sub>5</sub> en el átomo de carbono que está unido directamente al átomo de nitrógeno represente alquilo de C<sub>1-4</sub> o hidroxialquilo de C<sub>1-4</sub>, si R<sub>3</sub> es hidrógeno; x e y son números enteros de 2 a 4 y z es un número entero de 1 a 4; donde la proporción molar entre b) y a) se encuentra en el intervalo de 0,3 a 0,7 y

- 15 c) un ácido en una cantidad calculada como equivalente de neutralización con respecto a los átomos de nitrógeno protonables en a) y b), de 1,0 a 9,0%;

en cuyo caso, en la corriente de fluido se presenta una presión parcial de sulfuro de hidrógeno de al menos 0,1 bar y una presión parcial de dióxido de carbono de al menos 0,2 bar.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la corriente de fluido contiene hidrocarburos.

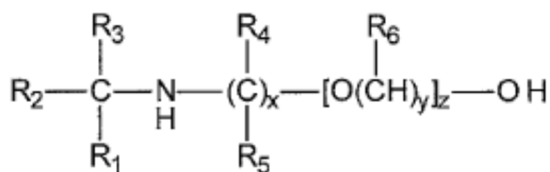
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el cual, en la corriente de fluido, se encuentra presente una presión parcial de sulfuro de hidrógeno de al menos 0,1 bar y una presión parcial de dióxido de carbono de al menos 1,0 bar.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual el absorbente cargado se regenera por

- a) calentamiento,  
b) descompresión,  
25 c) extracción por arrastre con un fluido inerte  
o una combinación de dos o todas estas medidas.

5. Absorbente para la eliminación selectiva de sulfuro de hidrógeno de una corriente de fluido seleccionada entre gases el cual comprende una solución acuosa, que comprende:

- a) una amina terciaria;  
30 b) una amina secundaria estéricamente impedida de la fórmula general (I)



(I),

en la cual R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> respectivamente, de manera independiente entre sí, se seleccionan entre alquilo de C<sub>1-4</sub> e hidroxialquilo de C<sub>1-4</sub>; R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> se seleccionan respectivamente, de manera independiente entre sí entre hidrógeno, alquilo de C<sub>1-4</sub> e hidroxialquilo de C<sub>1-4</sub>,

con la condición de que al menos un residuo  $R_4$  y/o  $R_5$  en el átomo de carbono que se une directamente al átomo de nitrógeno representa alquilo de  $C_{1-4}$  o hidroxialquilo de  $C_{1-4}$ , si  $R_3$  es hidrógeno;  $x$  e  $y$  son números enteros de 2 a 4 y  $z$  es un número entero de 1 a 4; donde la proporción molar entre b) y a) se encuentra en el intervalo de 0,3 a 0,7 y

- 5 c) un ácido en una cantidad calculada como equivalente de neutralización con respecto a los átomos de nitrógeno protonables en a) y b), de 1,0 a 9,0%.
6. Absorbente según la reivindicación 5, donde la concentración total de a) y b) en la solución acuosa es de 10 a 60 % en peso.
7. Absorbente según la reivindicación 5 o 6, donde la amina terciaria a) es una alcanolamina terciaria.
- 10 8. Absorbente según la reivindicación 7, donde la amina terciaria a) es metildietanolamina.
9. Absorbente según una de las reivindicaciones anteriores, donde la amina secundaria estéricamente impedida b) es 2-(2-ter-butilaminoetoxi)etanol.
10. Absorbente según una de las reivindicaciones anteriores, donde el ácido c) se selecciona entre ácidos inorgánicos y ácidos orgánicos.
- 15 11. Absorbente según la reivindicación 10, donde el ácido orgánico se selecciona entre ácidos fosfónicos, ácidos sulfónicos, ácidos carboxílicos, ácidos amino carboxílicos terciarios, ácidos N-sec-alquilo-aminocarboxílicos y ácidos N-ter-alquilo-aminocarboxílicos.
12. Absorbente según la reivindicación 10, donde el ácido inorgánico se selecciona entre ácido fosfórico y/o ácido sulfúrico.

20

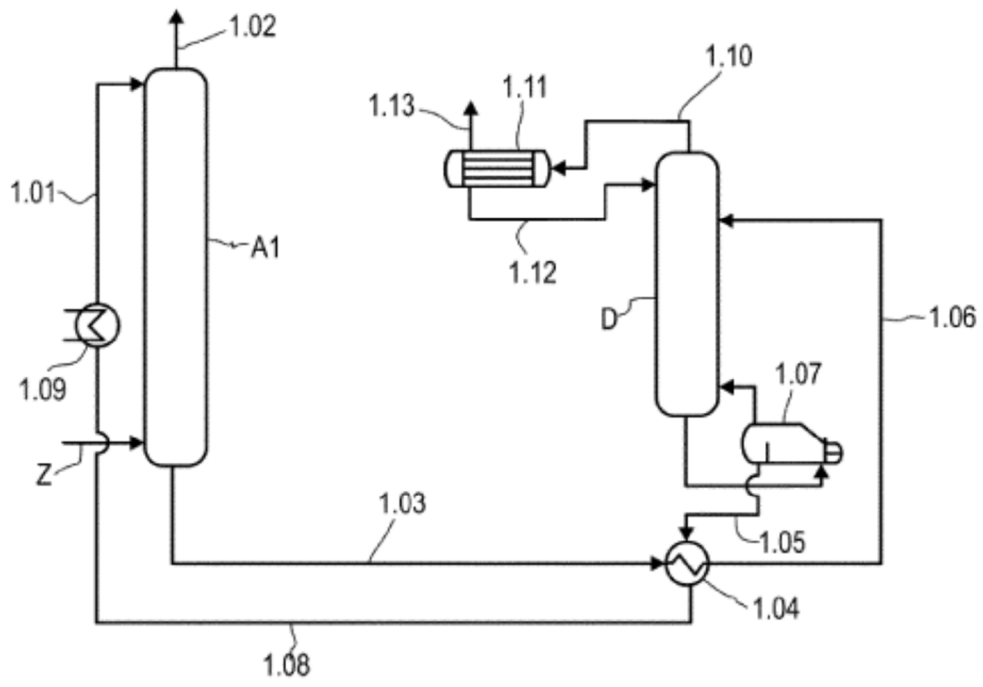


Fig. 1