

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	10	A
		21	<b>453391</b>		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			<b>17 NOV. 1976</b>		

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 25 51 717.3	18.11.75	República Federal Alemana.
34 FECHA DE PUBLICIDAD	35 CLASIFICACION INTERNACIONAL	36 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01D 53/16; C10X	
37 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR CO <sub>2</sub> Y/O H <sub>2</sub> S Y/O COS DE GASES QUE LOS CONTENGAN.		
38 SOLICITANTE (S)		
BASF AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.		
39 INVENTOR (ES)		
Dr. MAX APPL, Dr. ULRICH WAGNER, Dr. HANS J. HENRICI, Dr. KLAUS KUESSNER, Dr. KLAUS VOLKAMER, Dr. ERNST FUERST.		
40 TITULAR (ES)		
41 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

La invención se refiere a un procedimiento para separar  $\text{CO}_2$  y/o  $\text{H}_2\text{S}$  y/o  $\text{COS}$  de gases, que contienen estos componentes, especialmente como impurezas, mediante un lavado de los gases con agentes de absorción, que contienen piperazina como  
5 acelerador de la absorción.

El empleo de disolventes orgánicos o bien de soluciones acuosas de disolventes orgánicos para la eliminación de los componentes ácidos indeseados tales como  $\text{H}_2\text{S}$  o  $\text{CO}_2$  ya se conoce desde hace tiempo. Como representativo del amplio estado de la  
10 técnica sea señalado un artículo resumen de K. Hedden et al en Freiburger Forschungsheften (1967), 413, páginas 6 a 35. Según esto es conocido el eliminar el  $\text{CO}_2$  y/o  $\text{H}_2\text{S}$  con una serie de disolventes físicos o químicos o mezclas de ambos mediante un lavado de los gases que contengan estas impurezas.

De los disolventes físicos han demostrado ser industrialmente utilizables especialmente la ciclotetrametilensulfona (Sulfolan<sup>®</sup>) y sus derivados, las amidas de ácido alifáticas, las pirrolidonas N-alquiladas y las correspondientes piperidonas,  
15 así como las mezclas de dialquiléteres de los polietilenglicoles (Selexol<sup>®</sup>).  
20

De los disolventes químicos se han acreditado industrialmente especialmente las alcanolaminas, tales como monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA), diisopropilamina (DIPA) y metildietanolamina (MDEA).

Las alcanolaminas primarias y secundarias son especialmente adecuadas para los lavados, en los cuales se exija un contenido muy reducido de  $\text{CO}_2$  (aproximadamente 10 ppm en volumen de  $\text{CO}_2$ ) en el gas puro; pero tienen, sin embargo, la desventaja de que en la regeneración se consume mucho vapor. En las alcanolaminas terciarias es, por el contrario, el consumo en vapor  
25  
30

en la regeneración mucho más reducido, pero los gases presentan, sin embargo, después del lavado generalmente aún contenidos en CO<sub>2</sub>, que se encuentran aproximadamente en 100 ppm en volumen de CO<sub>2</sub>, (véase sobre esto en especial la publicación alemana DOS 19 03 065). Se ha demostrado, sin embargo, que tanto los disolventes físicos como también los disolventes químicos y sus mezclas no suministran en todos los casos resultados satisfactorios, ya que cada uno de estos agentes de lavado presenta determinadas desventajas.

Así ya se propone en la publicación alemana DOS 15 42 415 el elevar la velocidad de absorción para CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S y COS tanto en los disolventes de efecto físico como también químico mediante adición de monoalquilalcanolaminas o bien morfina y sus derivados. Las enseñanzas en la publicación alemana DOS 19 04 428 de emplear para una amina terciaria determinada la MDEA, para acelerar la absorción adicionalmente monometil-etanolamina (MMEA) va en aproximadamente la misma dirección.

Existía, por lo tanto, el cometido de hallar otras sustancias aceleradoras más eficaces para la absorción y proponer procedimientos adecuados para su aplicación. Resultó sorprendente y no era previsible que justamente la piperazina no sustituida demostrase ser más eficaz que los conocidos aceleradores de la absorción sin reducir simultáneamente la capacidad receptora del agente de lavado.

En el artículo de Poldermann y Steele (The Oil & Gas Journal, Julio 30, página 206 (1965)) se atribuye la pérdida de capacidad de las soluciones de DEA para la recepción de gases ácidos en un servicio más largo justamente a la formación de N,N'-di-(2-hidroxietil)-piperazina. En la patente rusa 349.401 se informa sobre una mejora en la etapa de regeneración a través

de un lavado de  $\text{CO}_2$ . Como agente de lavado se propone aquí una mezcla de polietileno-poliaminas, no designadas con más detalle, que han de contener un 5 a 25 % en peso de un derivado de piperazina, tampoco especificado con más detalle. De la tabla 1 de la patente rusa citada se desprende además que la polietileno-poliamina pura recoge más  $\text{CO}_2$  que la mezcla.

La invención se refiere a un procedimiento para la eliminación de  $\text{CO}_2$  y/o  $\text{H}_2\text{S}$  y, en caso dado,  $\text{COS}$  de gases que contienen estos componentes mediante un lavado de los gases con agentes de absorción, compuestos de soluciones acuosas, que contienen como mínimo un componente que presenta un heteroátomo del grupo N, O, S (disolvente) y ulterior regeneración del disolvente, caracterizado porque se emplean disolventes que contienen piperazina.

15 Como gases a purificar entran en consideración los gases naturales, los gases de horno de Kok, los gases de gasificación de carbón, así como, preferentemente, los gases de síntesis.

20 El  $\text{COS}$  se retira parcialmente en el procedimiento de la presente invención. Para lograr una amplia eliminación del  $\text{COS}$  se deberá transformar éste, antes de la realización del procedimiento según la presente invención, en la forma usual por hidrogenación, por ejemplo, en presencia de hidrógeno en catalizadores de cobalto-molibdeno-arcilla o por hidrólisis, o por  
25 ambas medidas simultáneas, en compuestos fácilmente eliminables ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ). Si se selecciona la hidrogenación catalítica se pueden hacer de esta manera finalmente accesibles al procedimiento de la presente invención también los gases de salida de las instalaciones de Claus, que contienen  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{SO}_2$ .

30 Para gases de síntesis, especialmente para los gases

de síntesis obtenidos de la disociación de aceite de calefacción pesado, de aceites residuales o de aceites en bruto totales por oxidación parcial, que contienen  $H_2S$ ,  $CO_2$  y  $COS$ , ha demostrado ser especialmente ventajosa la siguiente variante del procedimiento de la presente invención:

En la entrada a la columna separadora (véase Figura 2, posición 22) se monta un depósito adicional. El depósito adicional se monta preferentemente entre el precalentador (lejía/intercambiador de calor, véase Figura 2, posición 20) y la cabeza de la columna separadora. La temperatura en el depósito deberá encontrarse hasta  $20^{\circ}C$  por debajo de la temperatura, que existe en el pie de la columna de separación. Con una temperatura en el pie de la columna de  $110$  a  $120^{\circ}C$  para las alcanolaminas terciarias empleadas con preferencia se desprende, por lo tanto, un margen de temperatura para el depósito adicional de  $90$  a  $100^{\circ}C$ . Sorprendentemente se puede lograr mediante la incorporación del depósito adicional simultáneamente que el contenido en  $COS$  en el gas de salida de  $CO_2$  de la columna separadora se reduzca a aproximadamente  $1/6$ . Esto resultaba para el especialista tan sorprendente como el hecho de que para lograr un contenido mínimo de  $1$  ppm en volumen de  $COS$  en el gas puro el gasto en energía en la regeneración sea el mismo como si no existiese ningún  $COS$  en el gas a lavar, cuando al contenido mínimo en  $CO_2$  en el gas a purificar se le imponen las mismas exigencias.

La piperazina tiene un punto de fusión de  $107^{\circ}C$  y se puede obtener, por ejemplo, por reacción de monoetanolamina con amoníaco o de óxido etilénico y  $NH_3$  bajo ciclización de las etanolaminas así obtenidas. Para el procedimiento de la presente invención se emplean soluciones acuosas de un producto del pie de la columna, que se obtiene como producto secundario en la síntesis de etilendiamina a partir de monoetanolamina y amoníaco

y que contiene los siguientes productos secundarios en cantidades de un 0,3 % en peso, referido a la piperazina:  $\text{NH}_3$ , etilendiamina, MEA y otros productos que contienen nitrógeno no comprobados con más detalle; éstos no molestan en la realización del procedimiento de la presente invención.

Según la presente invención se puede emplear como medio de absorción una solución acuosa, que sólo tenga piperazina, y ésto en cantidades de 0,8 a 1,3 moles/l. El empleo exclusivo de piperazina como agente de lavado es, sin embargo, limitado, ya que a concentraciones inferiores a 0,8 moles/l no existe ya ninguna capacidad de recepción suficiente para  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ , y el empleo de cantidades superiores a 1,3 moles/l resulta prohibitivo debido a que en presencia de  $\text{CO}_2$ , especialmente con presiones de  $\text{CO}_2$  parciales altas, el carbamato de la piperazina se precipita y la solubilidad de la piperazina a  $20^\circ\text{C}$  de todas maneras sólo asciende a 1,5 moles/l.

En unión con disolventes físicos o químicos o mezclas de los dos grupos mencionados en último lugar se puede emplear la piperazina en cantidades de hasta 0,8 moles/l. Ha demostrado ser suficiente emplearla en cantidades de hasta 0,5 moles/l en mezclas. Tienen especial preferencia los aditivos de 0,05 hasta 0,4 moles/l de piperazina, especialmente de 0,2 a 0,4 moles/l.

Con especial preferencia se emplea, por lo tanto, la piperazina en cantidades catalíticas como acelerador de la absorción en soluciones acuosas junto con disolventes físicos o químicos en sí conocidos o sus mezclas.

Aquí se ha demostrado que de los disolventes físicos industrialmente comprobados, tales como metanol, las mezclas de ciclotetrametilensulfona, DIPA y agua (Sulfinol<sup>®</sup>), NMP y

los dimetiléteres de polietilenglicoles (Selexol<sup>®</sup>), debido a la formación de carbamato de la piperazina, sólo se pueden emplear en soluciones acuosas ampliamente diluídas junto con la piperazina. A las mezclas de NMP y piperazina se les ha de  
5 agregar como mínimo un 60 % en peso de agua para evitar la precipitación del carbamato a altas presiones parciales del CO<sub>2</sub>. Para los otros disolventes aquí mencionados vale aquí aproximadamente lo mismo. Las mezclas de disolventes físicos y químicos se comprobaron en el sistema NMP/metildiisopropanolamina/H<sub>2</sub>O  
10 con respecto a los aditivos de piperazina. Aquí se obtuvieron resultados satisfactorios.

Los disolventes de efecto químico empleados preferentemente se utilizan en cantidades de 1,5 a 4,5 moles/l. El mantenimiento de este límite no es esencial para la realización  
15 del procedimiento de la presente invención, pues al emplear cantidades inferiores a 1,5 moles/l el procedimiento resulta sólo más antieconómico, ya que la cantidad en circulación es grande debido a la capacidad relativamente reducida de carga de la solución. Las concentraciones superiores a 4,5 moles/l dan por  
20 regla general soluciones demasiado viscosas, además la carga en componentes ácidos, por ejemplo, CO<sub>2</sub>, es alta; por lo tanto, existe mayor peligro de corrosión en las partes de la instalación calientes. Al emplear disolventes físicos o mezclas de disolventes físicos y químicos junto con la piperazina se ha de  
25 determinar, teniendo en consideración la economía, en cada caso la proporción de mezcla más favorable entre los disolventes físicos y químicos mediante algunos ensayos.

Especialmente adecuado es el empleo de la piperazina en solución acuosa junto con otros disolventes químicos, tales  
30 como las sales de ácidos aminocarboxílicos, potasa o aquéllos

que muestran como mínimo un grupo OH y simultáneamente como mínimo un átomo de nitrógeno, tal y como es el caso en las alcanolaminas. De las alcanolaminas son, a su vez, de mencionar especialmente las alquilalcanolaminas que llevan átomos de nitrógeno secundarios y terciarios, así como sus derivados monoalquílicos y los derivados dialquílicos. Sean mencionados en detalle: las de las aminas secundarias DEA, DIPA, MMEA; de las alcanolaminas terciarias, que se emplean con preferencia, sean mencionadas: TEA y MDEA. Los compuestos dimetiletanolamina (DMEA), dietiletanolamina (DAEA) así como metildisopropanolamina son más fácilmente volátiles que TEA y MDEA. En caso de que se empleen, por lo tanto, estas alquilalcanolaminas se ha de prever un lavado con agua tanto en la columna de absorción como también en la columna de destensión principal.

Para el especialista es evidente el emplear también otras alcanolaminas terciarias aquí no mencionadas expressis verbis, si éstas cumplen las condiciones previas usuales, tales como solubilidad en agua y capacidad receptora para componentes ácidos (capacidad de carga) y también el comportamiento de la viscosidad de la solución se encuentra dentro del margen usual. Para ello se precisa solamente de algunos ensayos orientadores.

El procedimiento de la presente invención se puede realizar a presión normal o más elevada, ventajosamente a presiones totales de 20 hasta 100 bar, especialmente a presiones parciales de CO<sub>2</sub> de hasta 20 bar, bien en lavadores de una sola etapa o de dos etapas. Qué tipo de lavado se seleccione dependerá por regla general de la pureza final exigida o bien del consumo térmico aún permisible.

Para la realización del procedimiento son adecuados tanto las columnas dotadas de cuerpos de relleno como también

de fondos intercambiadores. La temperatura del disolvente no debiera sobrepasar  $100^{\circ}\text{C}$ , ya que a temperaturas más altas la carga es más reducida o bien temperaturas en general altas dan origen a una corrosión indeseada. La absorción (temperatura de la cabeza) se efectúa por regla general entre  $60$  y  $80^{\circ}\text{C}$ , pudiéndose presentar un calentamiento desde  $15^{\circ}\text{C}$  a  $95^{\circ}\text{C}$ . La absorción se puede realizar también a temperaturas más bajas, por ejemplo, a partir de  $40^{\circ}\text{C}$ ; tales temperaturas más bajas producen, sin embargo, especialmente cuando se ha de extraer, un consumo adicional de energía (vapor). En el pie de la columna de absorción deberá ascender la temperatura como máximo a  $100^{\circ}\text{C}$ .

El disolvente cargado se puede destensar, por ejemplo, a través de una turbina de destensión en una o varias etapas antes de ser ampliamente regenerado en una columna de desorción dotada de cuerpos de relleno o de fondos, que se calienta indirecta o directamente.

Si después de la destensión se extrae en una columna, entonces es conveniente seleccionar en la etapa de destensión principal una presión en la zona de 1,01 hasta 1,3 bar.

El disolvente que fluye a la columna de desorción se puede calentar en un intercambiador de calor de contracorriente por el disolvente descendente. A través de un refrigerador, en el que se puede ajustar la temperatura de cabeza deseada del absorbedor, se impulsa el disolvente con ayuda de una bomba hacia la cabeza del absorbedor.

En una realización en dos etapas del lavado se alimentará sólo una parte del disolvente que viene de la columna de desorción, y esto a una temperatura comparativamente más baja que en el lavado en una sola etapa, a la cabeza del absorbedor. El resto, por el contrario, se alimenta con una temperatura más

alta a otro lugar del absorbedor viniendo de la etapa de destensión principal. Aquí es mayor la superficie de intercambio necesaria, pero las impurezas se eliminan, sin embargo, totalmente.

5            En las Figuras 1 y 2 se han señalado en cada caso un esquema de procedimiento para la realización de un lavado basto y de un lavado basto y fino. Tales esquemas tienen preferencia para la realización del procedimiento de la presente invención.

10            En la Figura 1 se ha representado un lavado basto con circuito de destensión puro. Esta clase de lavado es especialmente adecuada para gases que tienen altas presiones parciales de los componentes a extraer por lavado y cuando a la pureza de los gases lavados se les imponen exigencias reducidas. La economía del agua del sistema se regula a través de los lavados  
15 de agua en la cabeza de la columna de absorción y columna de destensión principal. Simultáneamente se pueden mantener así reducidas las pérdidas de disolvente. Por esta razón se debiera efectuar preferentemente en forma indirecta el intercambio técnico para compensar la pérdida de energía por el vapor de agua  
20 extraído.

Significan:

- 1 columna de absorción
- 2 columna de destensión previa
- 3 columna de destensión principal
- 25 4 turbina de destensión
- 5 bomba
- 6 intercambiador de calor 1
- 7 intercambiador de calor 2
- 8 intercambiador de calor, calefacción del pie de la columna  
30 indirecta

de materia  $K_G$ , que se obtienen por las mediciones en la cámara de irradiación, mediante formación del valor proporcional. Los aditivos en acelerador de absorción ascendieron en cada caso a 5 moles-% o bien 10 moles-%, referido a la mezcla total.

5 En el caso de MDEA se emplearon soluciones acuosas 3,5-molares o bien mezclas totales con la molaridad 3,5. Lo mismo vale para DEA. Para TEA y sus mezclas se emplearon soluciones 2,5-molar.

10 Los resultados indican (véase tabla 1) que una velocidad de absorción de los disolventes químicos se puede aumentar considerablemente en especial para  $CO_2$ , por aditivos de piperazina, especialmente en las aminas terciarias. Pero también con DEA se puede demostrar un claro efecto; lo mismo vale para las mezclas acuosas muy diluídas de piperazina con un disolvente físico (véase ensayo 7).

15 También aditivos de derivados de piperazina simplemente sustituidos, tal como hidroxietilpiperazina, hidroxisopropilpiperazina dan aún un aumento de la velocidad de absorción para  $CO_2$ ; sin embargo, los valores relativos se encuentran más bajos que para los aceleradores de absorción MMEA, si se consideran  
20 aditivos molares comparables en cada caso.

Las velocidades de absorción relativas para  $H_2S$  no se aumentan con aditivos de aceleradores de absorción a los agentes de lavado existentes en forma dominante en la medida como esto vale para la absorción de  $CO_2$ . Esto es comprensible, ya que  
25 los valores  $K_G$  para  $H_2S$  se encuentran en una o bien dos potencias de diez por encima de los valores correspondientes para la absorción de  $CO_2$ .

Al agregar el acelerador de absorción esencial según la presente invención, la piperazina, a otros agentes de lavado  
30 se aumenta, además de la velocidad de absorción, también, en par

te, considerablemente la capacidad de carga de la mezcla para  $H_2S$  y  $CO_2$ . Esto se desprende de la tabla 2, donde se han indicado algunos valores de carga en  $Nm^3/m^3$  de agente de lavado a 0,66 bar y  $75^\circ C$  para algunos agentes de lavado antes y después de la adición de piperazina. La concentración total era al emplear los aceleradores de absorción la misma como sin éstos (2,5-molar en TEA, 3,5 molar con MDEA como agente de lavado).

De lo anteriormente expuesto se desprende que también las diferencias de carga  $\Delta x$  aumentan bajo la adición de piperazina a los agentes de lavado del estado de la técnica. Esto se aprecia en la tabla 3 a continuación en el ejemplo de MDEA como agente de lavado y distintas cantidades de aceleradores de la absorción. Las diferencias de carga  $\Delta x$  para  $CO_2$  se indican para una destensión de  $pCO_2 = 5$  bar a  $pCO_2 = 0,01$  bar a  $20^\circ C$  en la tabla 3. De estas diferencias de carga se puede calcular (véase columna 3 de la tabla 3), que los caudales de circulación del disolvente se pueden reducir al emplear aceleradores de la absorción; esto significa un ahorro en medios de servicio. También es posible acortar la altura de las torres de absorción; esto corresponde a un ahorro en gastos de inversión. En las instalaciones existentes esto permite aumentar el rendimiento si las demás partes de la instalación, tales como las bombas, etc., están dimensionadas en forma correspondiente.

Tabla 1

5	Agente de lavado	Adición de	en un nivel de		Velocidad de absorción relativa para	
			5 moles-%	10 moles-%	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
	MDEA	-	-	-	1,0	1,0
	1	MMEA	x	-	5,1	-
	2	MMEA	-	x	8,4	1,21
	3	Piperazina	x	-	8,1	1,32
10	4	Piperazina	-	x	13,4	-
	TEA	-	-	-	1,0	1,0
	5	Piperazina	x	-	4,3	2,12
	DEA	-	-	-	1,0	-
	6	Piperazina	x	-	2,0	-
15	NMP <sup>+</sup>	-	-	-	1,0	-
	7	Piperazina	+)	-	2,1	-

<sup>+</sup> NMP pura, libre de agua

<sup>+) Mezcla de 20 % en peso de NMP, 5 % en peso de piperazina y 75 % en peso de agua.</sup>

20 Tabla 2

25	Agente de lavado	Adición de un		Valores de carga para	
		5 %	10 %	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>
	TEA	-	-	11,5	6,4
	1) Piperazina	x	-	29,0	18,8
	MDEA	-	-	29,0	18,8
	2) MMEA	-	x	32,9	21,5
	3) Piperazina	x	-	33,2	21,5

Tabla 3

		$\Delta x$	Caudal de circulación re- ferido a MDEA = 1
5	MDEA <sup>+</sup> más	37,8	1,0
	1) 10 % MMEA	40,0	0,95
	2) 5 % Piperazina	40,6	0,93
	3) 10 % piperazina	42,0	0,90

10 <sup>+</sup> solución acuosa 3,5 molar; los aditivos se refieren a la mezcla total en moles-%.

15 El procedimiento de la presente invención se describe con más detalle a base de los ejemplos 1 a 4 a continuación. Todos los ensayos descritos en los ejemplos se efectuaron en una instalación semiindustrial, cuyas columnas de absorción tenían un diámetro interior de 300 mm y que estaba rellena con anillos de metal-Pall.

20 En el ejemplo 1 se lavó según la presente invención un gas de síntesis convertido, proveniente de una instalación de reforma de vapor, que solamente contenía CO<sub>2</sub> como impureza ácida. En el ejemplo 2 se demuestra en un gas de igual procedencia el efecto superior del procedimiento de la presente invención. Los ejemplos 3 y 4 demuestran que también gases de síntesis de otras procedencias, por ejemplo, aquéllos que provienen de la disociación autotérmica de aceites pesados, ricos en azufre, se pueden purificar según el procedimiento de la presente invención.

Ejemplo 1

En una columna de absorción se lavaron por hora 260 Nm<sup>3</sup> de un gas de síntesis convertido con un contenido en CO<sub>2</sub> de 29 volúmen-% (= 75,4 Nm<sup>3</sup>/h de CO<sub>2</sub>) en contracorriente por hora con 2,4 m<sup>3</sup> de una solución acuosa de amina, 3,5 molar, que contenía 3,325 moles/l de MDEA y 0,175 moles/l de piperazina. El contenido en CO<sub>2</sub> en el gas lavado ascendió a 200 ppm en volúmen. La columna de absorción contenía anillos Pall de 35 mm en una altura de 9 m.

A continuación se regeneró el disolvente cargado como representado en la Figura 2. El disolvente extraído se alimentó con una temperatura de 70°C por la cabeza de la columna de absorción. El disolvente cargado con CO<sub>2</sub> abandonaba el pie de la columna a una temperatura de 93°C.

Ejemplo 2

En una columna de absorción, que presentaba una altura de relleno total de 3,30 m de anillos Pall de 35 mm, se lavaron por hora unos 240 Nm<sup>3</sup> de un gas de síntesis convertido como descrito en el ejemplo 1 en contracorriente con 2,4 m<sup>3</sup>/h de distintas soluciones acuosas de amina. La composición de las soluciones de amina, la clase de los aditivos, la carga de alimentación, el contenido en CO<sub>2</sub> en % en volúmen (gas bruto y gas puro), el factor de enriquecimiento así como el consumo específico de vapor se indican en la tabla 4. La solución cargada se regeneró como representado en la Figura 2 mediante una doble destensión de presión a 3 bar o bien a 1,02 bar y ulterior extracción. La solución de amina extraída se alimentó en todos los ensayos con una temperatura de 75°C por la cabeza de la columna de absorción, que se accionó con una presión de 16 bar.

Tabla 4

Solución de amina	Carga alimentada /m <sup>3</sup> h/m <sup>3</sup>	Contenido en CO <sub>2</sub> (% en volumen)		Factor de enrique- cimiento	Consumo específico de vapor /KJ/m <sup>3</sup>
		Gas bruto	Gas puro		
3,5 moles/l MDEA	0,1	29,8	11,7	2,5	146.000
3,325 moles/l MDE + 0,175 moles/l MMEA	0,3	31,3	1,95	16	150.000
3,325 moles/l MDEA + 0,175 moles/l piperazina	0,33	27,0	0,1	70	150.000
3,15 moles/l MDEA + 0,35 moles/l piperazina	0,45	27,1	0,013	2080	165.000
2,375 moles/l TEA + 0,125 moles/l piperazina	0,34	26,9	8,0	3,4	132.000

Tabla 4

Solución de amina	Carga alimentada /m <sup>3</sup> n/m <sup>3</sup> /	Contenido en CO <sub>2</sub> (% en volumen)		Factor (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )
		Gas bruto	Gas puro	
3,5 moles/l MDEA	0,1	29,8	11,7	20
3,325 moles/l MDE + 0,175 moles/l NMEA	0,3	31,3	1,95	
3,325 moles/l MDEA + 0,175 moles/l piperazina	0,33	27,0	0,1	
3,15 moles/l MDEA + 0,35 moles/l piperazina	0,45	27,1	0,013	
2,375 moles/l TEA + 0,125 moles/l piperazina	0,34	26,9	8,0	

Factor de enriquecimiento	Consumo específico de vapor /KJ/m <sup>3</sup> /
2,5	146.000
16	150.000
70	150.000
2080	165.000
3,4	132.000

De la tabla se desprende que con igual consumo específico de vapor el factor de enriquecimiento es en el factor 15 a aproximadamente 125 mayor en la realización del procedimiento de la presente invención.

5 Ejemplo 3

En una columna de absorción con una altura de llenado de 5 m (anillos Pall de 25 mm de diámetro) se lavaron a una presión de 18 bar por hora 268 Nm<sup>3</sup> de un gas de síntesis con un contenido en CO<sub>2</sub> de un 7,8 % en volumen y un contenido en H<sub>2</sub>S de un 0,8 % en volumen en contracorriente con 2,3 m<sup>3</sup>/h de una solución acuosa, que contenía 3,315 moles/l de MDEA y 0,175 moles/l de piperazina. El disolvente cargado se regeneró como indicado en el ejemplo 1 y a continuación se alimentó a una temperatura de 60°C por la cabeza de la columna de absorción. El gas lavado contenía 200 ppm en volumen de CO<sub>2</sub> y 3 ppm en volumen de H<sub>2</sub>S. El factor de enriquecimiento gas bruto/gas puro ascendió para CO<sub>2</sub> a 390:1 y para H<sub>2</sub>S a 2666:1.

(El gas de síntesis se obtuvo por mezcla de 0,8 % en volumen de H<sub>2</sub>S de un gas de síntesis conteniendo CO<sub>2</sub>).

20 Ejemplo 4

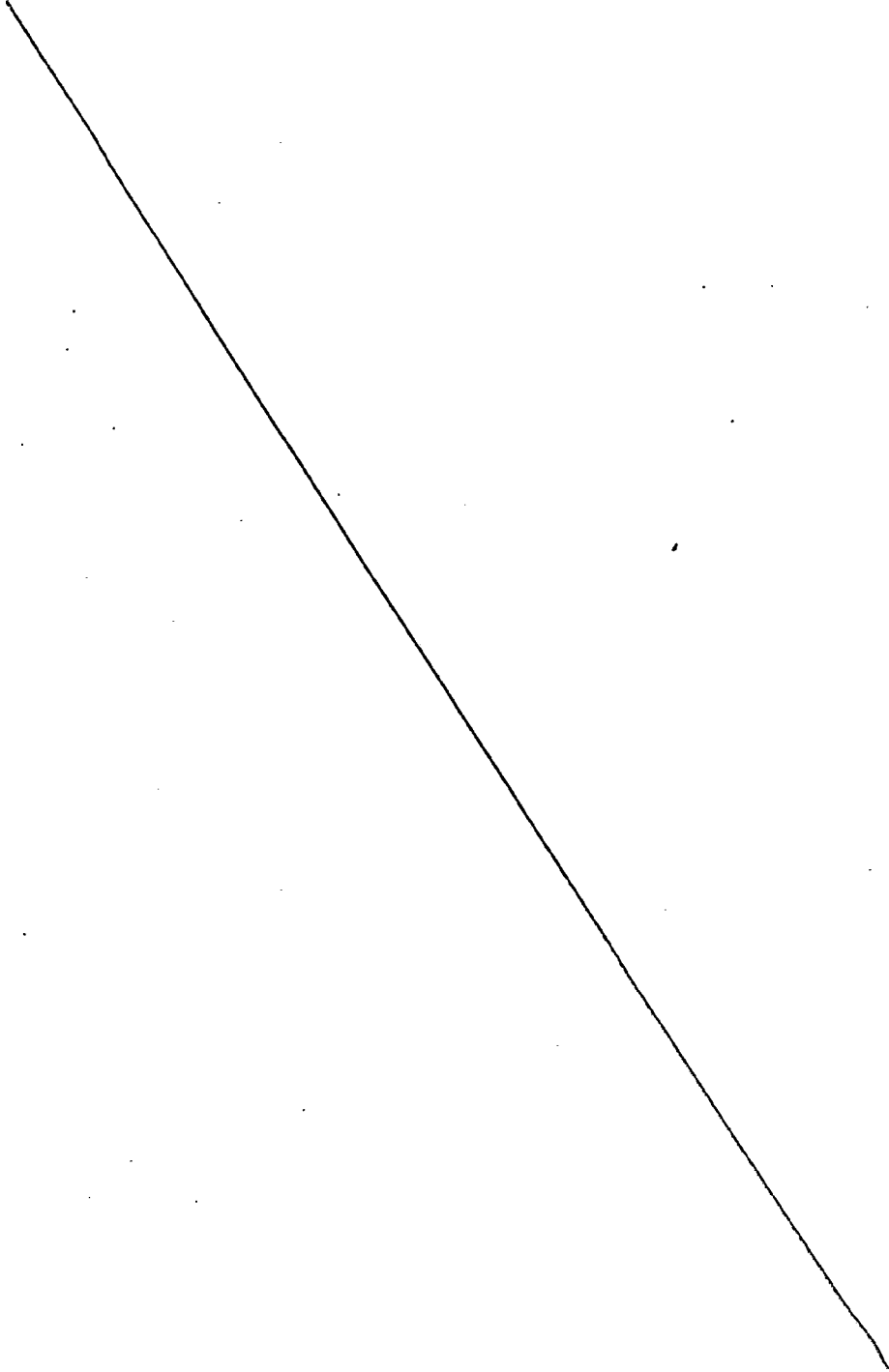
a) En una columna de absorción, que se había llenado hasta una altura de 10 m con anillos Pall del diámetro 25 mm se lavaron por hora 170 m<sup>3</sup> de un gas de síntesis en contracorriente con 2 m<sup>3</sup> de una solución acuosa de absorción a una presión de servicio de 12 bar. El gas de síntesis provenía de la disociación autotérmica de hidrocarburos y contenía además de 22,5 % en volumen de CO<sub>2</sub> 0,9 % en volumen de H<sub>2</sub>S y 600 ppm en volumen de COS. La solución de absorción era de 3,5 molar y contenía 0,2 moles/l de piperazina y 3,3 moles/l de MDEA. Mediante destensión

y extracción se regeneró la solución cargada. La solución regenerada se alimentó a una temperatura de  $65^{\circ}\text{C}$  a la columna de absorción. La columna de extracción tenía las mismas dimensiones como la columna de absorción, la altura de llenado de los cuerpos de relleno ascendió a 6,90 m y los cuerpos de relleno se componían de anillos Pall de metal de 35 mm de diámetro. Esta columna se accionó a 1,7 bar y  $120^{\circ}\text{C}$  de temperatura de pie. El gas puro obtenido llevando el servicio de esta manera contenía aún 10 ppm en volumen de  $\text{CO}_2$ , 2 ppm en volumen de  $\text{H}_2\text{S}$  y un ppm en volumen de COS; el gas de salida de  $\text{CO}_2$  contenía 4 ppm en volumen de  $\text{H}_2\text{S}$  y aún 300 ppm en volumen de COS.

b) Después de realizar este ensayo se modificó el aparato de ensayo mediante la incorporación de un depósito intermedio en la entrada a la columna de extracción (véase Figura 2, posición 22) como sigue: La solución destensada se introdujo después de refrigerar lejía-lejía en un depósito intermedio de 300 l de capacidad que llevaba 5 placas de separación incorporadas. En esta forma de llevar el ensayo se empleó una energía de 208,50  $\text{J}/\text{m}^3$  de solución para regenerar la lejía. Se logró la misma especificación de gas puro como indicado bajo a); el gas de salida de  $\text{CO}_2$  contenía, sin embargo, sólo 50 ppm en volumen de COS. La cantidad de energía alimentada para la regeneración de la solución en el caso a) había ascendido, sin embargo, a 251,8  $\text{J}/\text{m}^3$  de solución; es decir, en la forma de realización especialmente preferente del procedimiento de la presente invención se puede lograr en el caso de los gases que contengan COS un ahorro de energía en la parte regeneradora (de hasta un 30 %).

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son sus-

ceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para eliminar CO<sub>2</sub> y/o H<sub>2</sub>S y/o COS de gases que los contengan, caracterizado porque:

- 5 a) se trata el gas en una zona de absorción con un medio de absorción constituido por una disolución acuosa, que contiene al menos un componente disolvente que presenta por lo menos un heteroátomo elegido del grupo formado por N,O,S y piperazina,
- 10 b) retirar de la cabeza de la zona de absorción el gas purificado,
- c) retirar del pie de la zona de absorción el medio de absorción cargado con CO<sub>2</sub> y/o H<sub>2</sub>S y en caso dado COS,
- d) descomprimir el medio de absorción cargado a continuación en una zona de descompresión con lo que se liberan CO<sub>2</sub> y/o H<sub>2</sub>S y a continuación son retirados de la zona de descompresión,y
- 15 e) el medio de absorción, obtenido después de la descompresión, se recicla de nuevo a la zona de absorción.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se dispone una zona de purificación detrás de la zona de descompresión y se dispone entre la zona de descompresión y la zona de purificación para la eliminación activa de COS un recipiente adicional en el que se mantiene una temperatura de hasta 20°C por debajo de la zona de temperatura en que se encuentra el pie de la zona de separación.

20

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque el disolvente contiene al menos un componente químicamente activo.

25

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el componente químicamente activo es una alcanolamina terciaria en una cantidad comprendida entre 1,5 y 4,5 moles/l.

30

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la alcanolamina terciaria es la monoalquilalcanolamina.

5 6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la alcanolamina terciaria es la trietanolamina.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque el disolvente contiene hasta 0,8 moles/l de piperazina.

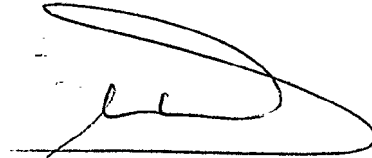
10 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el disolvente contiene hasta 0,5 moles/l de piperazina, preferentemente contiene de 0,2 a 0,4 moles/l de piperazina.

15 9.- Procedimiento para eliminar  $\text{CO}_2$  y/o  $\text{H}_2\text{S}$  y/o  $\text{COS}$  de gases que los contengan, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

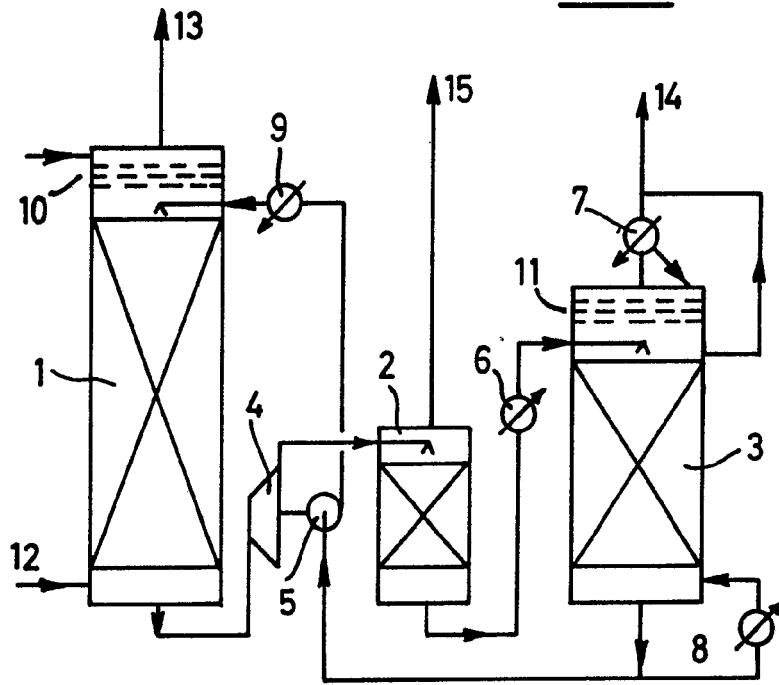
Esta Memoria consta de 22 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 1952

BASF AKTIENGESELLSCHAFT



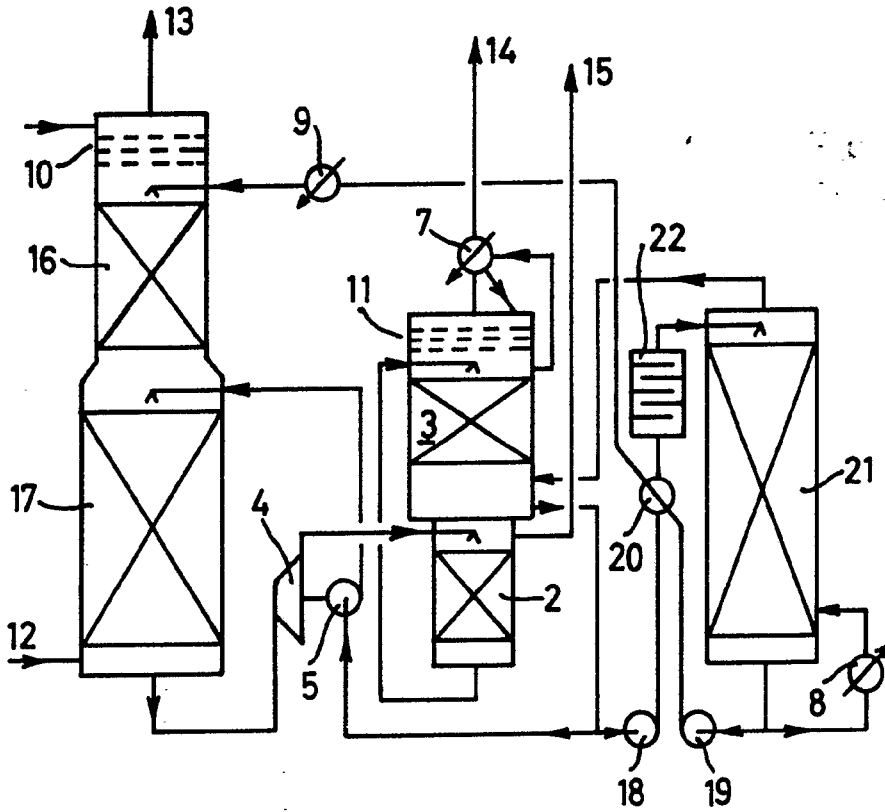
**FIG.1**



7 NOV 1970

*[Handwritten signature]*  
BASF Aktiengesellschaft

FIG. 2



17 JULY 1976

Madrid

W. G. F. R. B. I. M. U. D. E. T.  
L. G. G. o. F. o. u. n. d. a. t. o. r.