

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 N.º de publicación: ES 2 054 049

51 Int. Cl.⁵: B01D 53/14

12

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **89401397.8**

86 Fecha de presentación : **23.05.89**

87 Número de publicación de la solicitud: **0 348 251**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **27.12.89**

54 Título: **Líquido absorbente de los gases ácidos conteniendo una componente alcanolamina ternaria y un activador de absorción del CO₂, aplicación de dicho líquido absorbente a la desacidificación de gas conteniendo CO₂ y eventualmente otros compuestos gaseosos ácidos tales como H₂S y/o COS.**

30 Prioridad: **24.05.88 FR 8806881**
24.05.88 FR 8806880
08.12.88 FR 8816130

73 Titular/es: **ELF Aquitaine Production**
Tour Elf
2 Place de la Coupole La Défense 6
F-92400 Courbevoie, FR

45 Fecha de la publicación de la mención BOPI:
01.08.94

72 Inventor/es: **Peytavy, Jean-Louis;**
Le Coz, Philippe y
Oliveau, Olivier

45 Fecha de la publicación del folleto de patente:
01.08.94

74 Agente: **Gil Vega, Víctor**

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 (artº 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

La invención se refiere a un líquido absorbente de los gases ácidos conteniendo una componente alcanolamina ternaria y un activador de absorción del CO₂. Se refiere también a la aplicación de dicho líquido absorbente a la desacidificación de gas conteniendo CO₂ y eventualmente otros compuestos gaseosos ácidos tales como H₂S y/o COS.

Es conocido que es posible eliminar de los gases los compuestos gaseosos ácidos o los gases ácidos indeseables, en particular CO₂, H₂S y COS que contienen, sometiendo dichos gases a un lavado por medio de líquidos absorbentes regenerables consistiendo en disolventes orgánicos o en soluciones acuosas de disolventes orgánicos, que retienen los compuestos gaseosos ácidos. Industrialmente existen principalmente dos categorías de líquidos absorbentes empleados para realizar el lavado del gas conteniendo los compuestos gaseosos ácidos, es decir, por una parte, los líquidos absorbentes de acción física tales sulfolano, N-metil-pirrolidona, dimetil-éter de polietilen-glicoles, metanol o incluso carbonato de propileno, que absorben los compuestos gaseosos ácidos tales como los que han sido mencionados en lo que antecede sin reacción química, pero cuyo inconveniente principal consiste en que absorben al mismo tiempo importantes cantidades de hidrocarburos y, por otra parte, los líquidos absorbentes de acción principalmente química y, en particular, las soluciones acuosas de alcanolaminas tales como monoetanol-amina, dietanol-amina, diglicol-amina, diisopropanol-amina, trietanolamina, o incluso metil-dietanol-amina, que fijan los compuestos gaseosos ácidos tales como CO₂, H₂S y COS mediante reacción química con formación de compuestos susceptibles de ser descompuestos por calentamiento, lo que permite regenerar el líquido absorbente. Las alcanolaminas primarias tales como monoetanolamina o secundarias tales como dietanol-amina son generalmente convenientes para la eliminación muy completa del CO₂, pero presentan el inconveniente que consiste en que exigen un fuerte gasto energético para su regeneración.

Con las alcanolaminas ternarias, en particular metildietanol-amina y trietanol-amina, el gasto de energía necesario para la regeneración es más pequeño, pero el gas tratado resultante de la operación de lavado por dichas alcanolaminas ternarias presenta todavía contenidos de CO₂ incluidos entre algunos millares y algunos cientos de partes por millón, según los casos. Esto se debe al que hecho de que las alcanolaminas ternarias no reaccionan directamente con el CO₂, lo que da lugar a una cinética de absorción del CO₂ por el líquido absorbente conteniendo dichas alcanolaminas ternarias, que es mucho más lenta que la cinética de absorción del CO₂ por un líquido absorbente a base de alcanolaminas primarias o secundarias, mientras que la velocidad de absorción del H₂S es sensiblemente la misma, cualquiera que sea la alcanolamina utilizada en el líquido absorbente.

Para sacar el máximo provecho de la economía de energía de regeneración susceptible de ser realizada cuando se utiliza un líquido absorbente a base de una alcanolamina ternaria para lavar gases conteniendo impurezas gaseosas ácidas tales como CO₂, H₂S y COS, obteniendo al mismo tiempo una eliminación conveniente del CO₂, se ha propuesto añadir a dicho líquido absorbente una pequeña cantidad de un activador que acelera la absorción del CO₂ sin modificar la capacidad de absorción de los demás compuestos gaseosos ácidos y en particular del H₂S ni la ganancia energética realizada durante la regeneración del líquido absorbente.

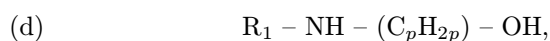
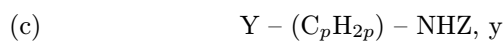
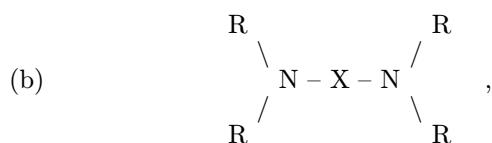
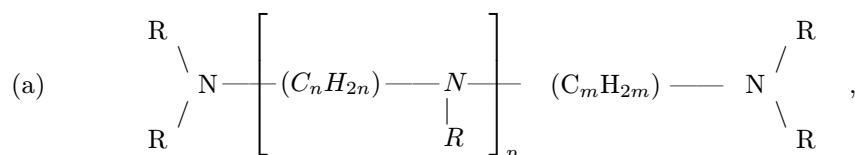
Entre los productos propuestos hasta la fecha como activadores de absorción del CO₂ por los líquidos absorbentes a base de alcanolaminas ternarias, se encuentran alcanolaminas primarias tales como monoetanol-amina (EP-A-0.160.303), la monometil-monoetanol-amina (US-A-3.622.267) y la piperacina (US-A-4.336.233).

Unos activadores que asocian un compuesto diaminado particular con un aminoácido han sido también propuestos para promover la absorción del CO₂ por líquidos absorbentes del tipo de solución acuosa de una sal o hidróxido de metal alcalino (EP-A-0.080.817). Dicho compuesto diaminado particular es un compuesto sin obstáculo estérico del tipo diamina que contiene al mismo tiempo un grupo amino primario fijado en un carbono ternario y un grupo amino ternario o bien del tipo diamin-alcohol conteniendo por una parte un grupo amino primario y un grupo amino ternario separados por cuatro eslabones metileno y por otra parte por lo menos un grupo hidróxilo.

Es igualmente conocido (DE-A-2.815.447) que es posible realizar una extracción casi total del CO₂ contenido en una mezcla gaseosa mediante el lavado de esta mezcla gaseosa con una solución acuosa de por lo menos una poliamina conteniendo por lo menos cuatro grupos amino en la molécula, por ejemplo N,N-bis-(3-amino-propil)-etilen-diamina, tripropilpentetramina, tetrapropilpentamina.

Se ha descubierto ahora que ciertos compuestos aminados, cuya definición se da más adelante, han demostrado ser activadores eficaces de la absorción del CO₂ por las alcanolaminas ternarias.

Por tanto la invención propone un líquido absorbente de los compuestos gaseosos ácidos, que presenta una capacidad mejorada de absorción del CO₂ y que está constituido por una solución de una componente alcanolamina ternaria, formada por una o varias alcanolaminas ternarias, y por un activador de la absorción del CO₂ por dicha componente alcanolamina ternaria, consistiendo dicho activador en uno o varios compuestos aminados y estando presente en la solución en una cantidad tal que la relación entre el número de moles de activador y el número total de moles de activador y de componente alcanolamina ternaria esté comprendida entre 0,01 y 0,5, caracterizándose dicho líquido absorbente porque el compuesto o los compuestos aminados constitutivos del activador responden a una de las fórmulas siguientes:

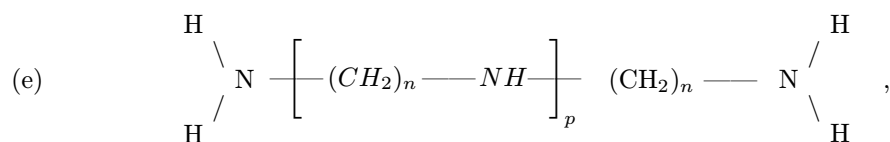


en las cuales X representa un radical divalente alcoileno de C₂ a C₉ o cicloalcoileno de C₄ a C₉, designando los símbolos R, cada uno independientemente, un átomo de hidrógeno o un radical monovalente hidrocarbilo de C₁ a C₆, eventualmente sustituido por un grupo funcional y por ejemplo por un grupo hidróxilo, consistiendo por lo menos uno de los símbolos R en un átomo de hidrógeno, representando Y un radical monovalente elegido entre los radicales piperacilos, piperidinilos, furilos, tetrahydro-furilos, tienilos, tetrahydro-tienilos y radicales -OR₂, designando Z un radical -R₂ o un átomo de hidrógeno, representando R₁ un radical monovalente hidrocarbonado de C₂ a C₆, siendo R₂ un resto monovalente hidrocarbonado, eventualmente sustituido por un grupo funcional y por ejemplo por un grupo hidróxilo, siendo m y n, idénticos o diferentes, números enteros que toman los valores de 2 a 6, preferentemente los valores de 2 ó 3, y designando p un número entero de 1 a 6.

Cuando no representan átomos de hidrógeno, los símbolos R que aparecen en las fórmulas (a) y (b) de los activadores son, en particular, radicales alcoilos o hidroxialcoilos de C₁ a C₆ o radicales fenilos.

Los compuestos aminados de fórmula (a) que pueden ser elegidos para constituir el activador según la invención son ventajosamente aquellos para los cuales los símbolos R de la fórmula que los representa son átomos de hidrógeno.

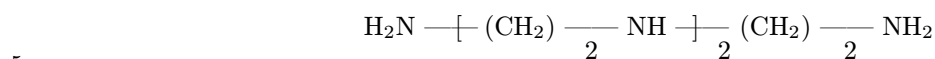
Unos compuestos aminados preferidos de este tipo son las poliaminas representadas por la fórmula (e) siguiente:



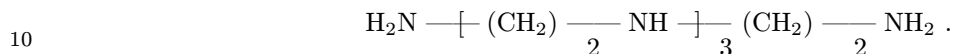
en la cual n es un número entero de 2 a 6 y preferentemente igual a 2 ó 3 y p es un número entero de 1 a 6 y preferentemente de 1 a 4.

A título de ejemplos de dichas poliaminas pueden mencionarse en particular la dipipilen-triamina (en abreviatura DPTA) de fórmula H₂N-(CH₂)₃-NH-(CH₂)₃-NH₂, la dietilen-triamina (en abreviatura DETA) de fórmula H₂N-(CH₂)₂-NH-(CH₂)₂-NH₂, la trietilen-tetramina (en abreviatura TETA) de

fórmula:



y la tetraetilen-pentamina (en abreviatura TEPA) que responde a la fórmula:



De manera ventajosa, los compuestos aminados de fórmula (b) que pueden ser elegidos para formar el activador según la invención, son aquellos para los cuales en dicha fórmula (b) el radical X es un radical alcoeno de C₂ a C₆ o un radical ciclohexileno y los símbolos R representan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alcoilo o hidroxialcoilo de C₁ a C₆ y preferentemente de C₁ a C₄ siempre y cuando uno de los símbolos R sea un átomo de hidrógeno.

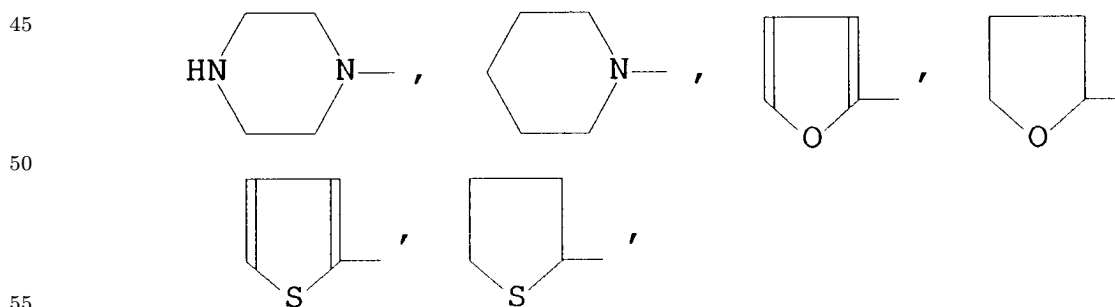
A título de ejemplos de dichos compuestos aminados de fórmula (b) pueden mencionarse en particular la amino-etil-etanol-amina (en abreviatura AEEA) de fórmula H₂N-(CH₂)₂-NH-(CH₂)₂OH, la hexametilen-diamina (en abreviatura HMDA) de fórmula H₂N-(CH₂)₆-NH₂, la dimetil-aminopropil-amina (en abreviatura DMAPA) de fórmula:



y el 1,2-diamino-ciclohexano (en abreviatura DACH) de fórmula:



Los compuestos aminados de fórmula (c) o (d) que pueden ser utilizados como activadores según la invención responde en particular a las fórmulas Y₁-(CH₂)_q-NH₂ y R₃-NH-(CH₂)_q-OH, en las cuales Y₁ es un radical monovalente elegido entre los radicales:



y los radicales alcoxi de C₁ a C₆, R₃ es un radical alcoilo de C₂ a C₆ y q es un número entero que toma los valores de 1 a 6.

Como ejemplos de dichos compuestos aminados pueden mencionarse la metoxi-propil-amina (en abreviatura MOPA), la etoxi-propil-amina, la amino-etil-piperacina (en abreviatura AEPZ), la amino-propil-piperacina, la amino-etil-piperidina (en abreviatura AEPD), la amino-propil-piperidina, la furfuryl-amina

(en abreviatura FA), la etil-monoetanol-amina (en abreviatura EMEA).

El líquido absorbente según la invención se presenta generalmente bajo la forma de una solución acuosa de la componente alcanolamina ternaria y del activador. Ocasionalmente, dicha solución acuosa puede incluir también una cantidad menor de uno o varios disolventes orgánicos de los gases ácidos solubles en agua, en particular sulfolano, metanol o N-metil-pirrolidona.

La concentración del líquido absorbente acuoso en la componente alcanolamina ternaria puede estar comprendida entre 1N y 6N y está situada preferentemente entre 2,5 N y 5 N.

La cantidad de activador que se asocia con la componente alcanolamina ternaria en el líquido absorbente según la invención puede variar de manera bastante amplia. De manera ventajosa, dicha cantidad es tal que la relación entre el número de moles de activador y el número total de moles de activador y de componente alcanolamina ternaria esté comprendida entre 0,01 y 0,5 y preferentemente entre 0,05 y 0,25.

Las alcanolaminas ternarias utilizables para formar la componente alcanolamina ternaria del líquido absorbente pueden ser elegidas entre las diversas alcanolaminas ternarias que son solubles en agua a las concentraciones utilizadas. Como ejemplos de dichas alcanolaminas ternarias pueden mencionarse la N-metil-dietanol-amina, la trietanol-amina, la N-etil-dietanol-amina, el 2-dimetil-amino-etanol, el 2-dimetil-amino-1-propanol, el 3-dimetil-amino-1-propanol, el 1-dimetil-amino-2-propanol, la N-metil-N-etil-etanol-amina, el 2-dietil-amino-etanol, el 3-dimetil-amino-1-butanol, el 3-dimetil-amino-2-butanol, la N-metil-N-isopropil-etanol-amina, el N-metil-N-etil-3-amino-1-propanol, el 4-dimetil-amino-1-butanol, el 4-dimetil-amino-2-butanol, el 3-dimetil-amino-2-metil-1-propanol, el 1-dimetil-amino-2-metil-2-propanol, el 2-dimetil-amino-1-butanol, el 2-dimetil-amino-2-metil-1-propanol. Las alcanolaminas ternarias preferidas comprenden la metil-dietanol-amina, la trietanol-amina, el 2-dimetil-amino-etanol, el 3-dimetil-amino-1-propanol y el 1-dietil-amino-2-propanol.

El líquido absorbente según la invención es utilizable para efectuar el lavado de gases diversos conteniendo CO_2 y eventualmente de otros compuestos gaseosos ácidos tales como H_2S y COS con el fin de realizar una desacidificación de dichos gases, es decir una eliminación de los compuestos gaseosos ácidos que contienen.

Los gases que han de ser tratados conteniendo CO_2 y eventualmente uno o varios otros compuestos gaseosos ácidos tales como H_2S y COS , pueden ser gases de síntesis, gases procedentes de la gasificación del carbón, gases de hornos de coque, gases de refinerías o incluso gases naturales, y su contenido global de compuestos gaseosos ácidos puede variar entre algunas partes por mil a algunas decenas por cien en volumen.

La puesta en práctica del lavado del gas conteniendo CO_2 y eventualmente los demás compuestos gaseosos ácidos que han de ser eliminados, tales como H_2S y COS , incluye generalmente una etapa de absorción, durante la cual el gas que ha de ser tratado y el líquido absorbente se ponen en contacto preferentemente a contra corriente en una zona de absorción para producir un gas tratado de reducido contenido de compuestos gaseosos ácidos, correspondiendo dicho contenido al que está impuesto por las especificaciones correspondientes al gas tratado, y un líquido absorbente cargado de CO_2 y otros compuestos gaseosos ácidos eventuales, y una etapa de regeneración, durante la cual dicho líquido absorbente cargado se somete a un tratamiento de regeneración para liberar los compuestos gaseosos ácidos retenidos por el líquido absorbente y producir, por una parte, por lo menos una fracción gaseosa ácida conteniendo dichos compuestos gaseosos ácidos liberados y, por otra parte, por lo menos un líquido absorbente regenerado que se recicla hacia la zona de absorción.

La regeneración del líquido absorbente cargado de CO_2 y de los demás compuestos gaseosos ácidos eventuales, en particular H_2S y/o COS se efectúa ventajosamente por expansión, en una o varias etapas, de por lo menos una parte de dicho líquido absorbente cargado, lo que se traduce por una economía sustancial de la energía que ha de ser utilizada para esta regeneración.

De acuerdo con una forma de puesta en práctica de la regeneración, la totalidad del líquido absorbente cargado se somete a expansión, en una o varias etapas, para liberar la mayor parte del CO_2 presente en dicho líquido absorbente cargado, y a continuación el líquido absorbente expansionado se somete a una regeneración complementaria por separación con vapor, mediante calentamiento directo o indirecto del líquido absorbente, reciclándose el líquido absorbente procedente de la regeneración complementaria hacia la zona de absorción y en particular en la parte superior de dicha zona. En una variante de esta forma

de puesta en práctica, sólo una parte del líquido absorbente expansionado se somete a la regeneración complementaria por separación, y el líquido absorbente procedente de dicha regeneración complementaria es, como se ha indicado en lo que antecede, reciclado a la parte superior de la zona de absorción mientras que la parte del líquido absorbente expansionado no sometida a la regeneración complementaria se recicla a la zona de absorción, en un punto de ésta última situado por debajo del punto de reciclado del líquido absorbente regenerado por separación.

De acuerdo con otra forma de puesta en práctica de la regeneración, una fracción del líquido absorbente cargado se somete a expansión para liberar la mayor parte del CO₂ que contiene mientras que la fracción restante del líquido absorbente cargado se somete directamente a una regeneración por separación con vapor, mediante calentamiento directo o indirecto de dicha fracción restante, reciclándose la fracción de líquido absorbente regenerada por separación a la parte superior de la zona de absorción mientras que la fracción de líquido absorbente expansionada es reciclada a la zona de absorción por debajo del punto de reciclado del líquido absorbente regenerado por separación.

Si es preciso, el líquido absorbente cargado procedente de la zona de absorción puede ser sometido a una expansión previa para liberar los gases no ácidos tales como los hidrocarburos retenidos por el líquido absorbente, antes de efectuar la regeneración propiamente dicha.

Las etapas de absorción y de regeneración descritas esquemáticamente en lo que antecede pueden ser puestas en práctica en cualquier dispositivo permitiendo realizar la desacidificación de un gas por medio de un líquido absorbente regenerable y en particular en aquellos de dichos dispositivos que permiten efectuar una regeneración por lo menos parcial del líquido absorbente cargado mediante expansión y eventualmente completar esta regeneración por una regeneración por separación. Son particularmente convenientes dispositivos análogos a aquellos que se describen esquemáticamente en los documentos US-A-3.622.267 y US-A-4.336.233.

Las condiciones operativas para la puesta en práctica de las etapas de absorción y de regeneración antedichas, en particular temperatura, presión, caudal de gas, caudal de líquido absorbente, son aquellas que se preconizan para los procedimientos de desacidificación de gas utilizando líquidos absorbentes a base de alcanolaminas. Por ejemplo, la etapa de absorción durante la cual el gas que ha de ser tratado, que incluye CO₂ y eventualmente uno o varios compuestos gaseosos ácidos tales como H₂S y COS, es lavado por el líquido absorbente, puede ser puesta en práctica a temperaturas comprendidas entre 10°C y 100°C y más particularmente comprendida entre 30°C y 60°C y bajo presiones comprendidas entre 1,5 y 100 bars absolutos. La regeneración por expansión se efectúa también a la temperatura a la cual se encuentra el líquido absorbente cargado que ha de ser sometido a expansión, estando comprendidas las presiones alcanzadas después de cada expansión entre la presión del líquido absorbente cargado extraído de la zona de absorción y aproximadamente 1,5 bars absolutos y disminuyendo de una expansión a la siguiente cuando se efectúan varias expansiones sucesivas. La regeneración por separación se efectúa de manera convencional sometiendo el líquido absorbente a una nueva ebullición en una zona de separación mantenida en cabeza a una temperatura comprendida entre 80°C y 150°C aproximadamente y bajo una presión inferior a 5 bars y comprendida más frecuentemente entre 1,3 y 2,5 bars absolutos. Cuando la regeneración por expansión, en una o varias etapas, está seguida de una regeneración complementaria por separación, la presión del líquido absorbente expansionado enviado a la regeneración por separación se elige de modo que sea parecida a la presión en cabeza de la zona de separación.

La invención se ilustra por los ejemplos que siguen que se dan a título no limitativo.

Ejemplo 1:

Se efectuaron tres series de pruebas de absorción de CO₂ por líquidos absorbentes según la invención consistiendo en soluciones acuosas de metil-dietanol-amina (en abreviatura MDEA) y de un activador del tipo poliamina de fórmula (a), o, a título de comparación, por líquidos absorbentes consistiendo en soluciones acuosas de MDEA exentas de activador.

En cada prueba se lavó un gas conteniendo CO₂ por medio del líquido absorbente elegido operando en una columna provista en cabeza de una salida para los gases, en su parte superior de una entrada para los líquidos, en su parte inferior de una entrada para los gases y en el fondo de una salida para los líquidos, estando provisto el espacio interior de la columna comprendido entre dichas entradas para los líquidos y para los gases, de 12 platos perforados regularmente separados.

A través de la entrada para los gases de la columna se inyectó, con un caudal 600 NI/h, un gas conte-

niendo en volumen 40% de CO₂ y 60% de metano y por la entrada para los líquidos de dicha columna se introdujo el líquido absorbente elegido con un caudal de 3 l/h. En cabeza de la columna se evacuó un gas empobrecido en CO₂ y en el fondo de dicha columna se extrajo un líquido absorbente cargado de CO₂.

5 La presión absoluta y la temperatura en cabeza de la columna tenían valores iguales respectivamente de 2,2 bars y 50°C.

Los gases entrando y saliendo de la columna se analizaron por cromatografía en fase gaseosa para determinar su contenido de CO₂ y a partir de estas mediciones se dedujo la cantidad de CO₂ absorbida por el líquido absorbente.

Se definió la eficacia de la absorción del CO₂ por el líquido absorbente conteniendo un activador por una magnitud llamada “absorción relativa del CO₂” que representa la relación entre el porcentaje molar de CO₂ absorbido por la solución de MDEA conteniendo un activador y el porcentaje molar de CO₂ absorbido por la solución de MDEA exenta de activador.

Las condiciones operativas específicas de cada una de las pruebas y los resultados obtenidos se reseñan en la tabla I que sigue.

20 El examen de los resultados que figuran en dicha tabla ponen de relieve el hecho de que los líquidos absorbentes según la invención a base de MDEA y de un activador de fórmula (a) presentan una mejor capacidad de absorción del CO₂ en comparación con los líquidos absorbentes conteniendo la misma alcalamina ternaria, pero desprovistos de activador, manteniéndose e incluso aumentando dicha capacidad de absorción mejorada cuando los líquidos absorbentes según la invención contienen una cierta cantidad residual de CO₂.

Tabla I

Composición del líquido absorbente acuoso				
Activador				Absorción relativa del CO ₂
MDEA (moles/l)	Naturaleza	Concentración (mol/l)	CO ₂ residual (g/l)	
4	–	–		1
3,5	DPTA	0,5		2,1
3,5	TETA	0,5		2,2
3,5	TEPA	0,5		2,3
3,5	DETA	0,5		2,3
4	–	–	20	1
3,5	DPTA	0,5	20	2,2
3,5	TETA	0,5	20	2,2
3,5	TEPA	0,5	20	2,4
3,5	DETA	0,5	20	2,4
4	–	–	40	1
3,5	DPTA	0,5	40	2,5
3,5	TETA	0,5	40	2,4
3,5	TEPA	0,5	40	2,7
3,5	DETA	0,5	40	2,7

Ejemplo 2:

Se efectuaron tres series de pruebas de absorción de CO₂ por líquidos absorbentes según la invención
 5 consistiendo en soluciones acuosas de metil-dietanol-amina (en abreviatura MDEA) y de un activador
 del tipo diamina de fórmula (b) o, a título de comparación, por líquidos absorbentes consistiendo en
 soluciones acuosas de MDEA exentas de activador.

En cada prueba se lavó un gas conteniendo CO₂ por medio del líquido absorbente elegido operando
 10 en una columna similar a la que sido descrita en el ejemplo 1, estando provisto el espacio interior de la
 columna comprendido entre la entrada para los líquidos y la entrada para los gases de 15 platos perforados
 regularmente separados.

A través de la entrada para los gases de la columna se inyectó, con un caudal de 440 NI/h, un gas
 15 conteniendo en volumen 40% de CO₂ y 60% de metano y a través de la entrada para los líquidos de dicha
 columna se introdujo el líquido absorbente elegido con un caudal de 3 l/h. En cabeza de la columna
 se evacuó un gas empobrecido en CO₂ y en el fondo de dicha columna se extrajo un líquido absorbente
 cargado de CO₂.

La presión absoluta y la temperatura en cabeza de la columna tenían valores iguales respectivamente
 20 a 2,2 bars y 40°C.

Los gases entrando y saliendo de la columna se analizaron por cromatografía en fase gaseosa para
 determinar su contenido de CO₂ y, a partir de estas mediciones se dedujo la cantidad de CO₂ absorbida
 por el líquido absorbente.

Las condiciones operativas específicas de cada una de las pruebas y los resultados obtenidos se reseñan
 25 en la tabla II.

El examen de los resultados que figuran en la tabla II pone de relieve el hecho de que los líquidos
 30 absorbentes según la invención a base de MDEA y de un activador de fórmula (b) presentan una mejor
 capacidad de absorción del CO₂ en comparación con los líquidos absorbentes conteniendo la misma alca-
 nolamina ternaria, pero desprovistos de activador, manteniéndose dicha capacidad mejorada de absorción
 sensiblemente cuando los líquidos absorbentes según la invención contienen una cierta cantidad residual
 35 de CO₂.

Tabla II

Composición del líquido absorbente acuoso				
Activador				Absorción relativa del CO ₂
MDEA (moles/l)	Naturaleza	Concentración (mol/l)	CO ₂ residual (g/l)	
4	—	—		1
3,5	AEEA	0,5		1,8
3,5	HMDA	0,5		1,7
4	—	—	22	1
3,5	AEEA	0,5	22	1,7
3,5	HMDA	0,5	22	1,5
4	—	—	42	1
3,5	AEEA	0,5	42	1,65
3,5	HMDA	0,5	42	1,45

Ejemplo 3:

Se efectuaron tres series de pruebas de absorción de CO₂ por líquidos absorbentes según la invención, consistiendo en soluciones acuosas de MDEA y de un activador del tipo diamina de fórmula (b) o, a título de comparación, por líquidos absorbentes consistiendo en soluciones acuosa de MDEA exentas de activador.

En cada prueba, se lavó un gas conteniendo CO₂ por medio del líquido absorbente elegido operando en una columna análoga a la que se utilizó en el ejemplo 1, pero equipada de 6 platos perforados.

A través de la entrada para los gases de la columna se inyectó, con un caudal de 600 NI/h un gas conteniendo en volumen 40% de CO₂ y 60% de metano y a través de la entrada para los líquidos de dicha columna se introdujo el líquido absorbente elegido con un caudal de 3 l/h. En cabeza de la columna, se evacuó un gas empobrecido en CO₂ y en el fondo de dicha columna se extrajo un líquido absorbente cargado de CO₂.

La presión absoluta y la temperatura en cabeza de la columna eran iguales respectivamente a 2,2 bars y 50°C. Los gases de entrada y salida de la columna se analizaron por cromatografía en fase gaseosa para determinar su contenido de CO₂ y, a partir de estas medidas se dedujo la cantidad de CO₂ absorbida por el líquido absorbente.

Las condiciones operativas específicas de cada una de las pruebas y los resultados obtenidos se presentan en la tabla III.

Tabla III

Composición del líquido absorbente acuoso				
Activador				Absorción relativa del CO ₂
MDEA (moles/l)	Naturaleza	Concentración (mol/l)	CO ₂ residual (g/l)	
4	–	–		1
3,5	DMAPA	0,5		2
3,5	DACH	0,5		2,1
4	–	–	15	1
3,5	DMAPA	0,5	15	1,9
3,5	DACH	0,5	15	2,1
4	–	–	30	1
3,5	DMAPA	0,5	30	1,9
3,5	DACH	0,5	30	2

El examen de los resultados de la tabla III pone de nuevo de relieve la capacidad mejorada de absorción del CO₂ presentada por los líquidos absorbentes según la invención a base de MDEA y de un activador de fórmula (b) con relación a la absorción que presentan los líquidos absorbentes testigos conteniendo la misma alcanolamina ternaria, pero desprovistos de activador. Además, se observa que dicha capacidad mejorada de absorción del CO₂ se mantiene sensiblemente cuando los líquidos absorbentes según la invención contienen una cierta cantidad residual de CO₂.

Ejemplo 4:

Se efectuaron tres series de pruebas de absorción de CO₂ por líquidos absorbentes según la invención consistiendo en soluciones acuosas de metil-dietanol-amina (en abreviatura MDEA) y de un activador,

a saber EMEA (fórmula (d)) o FA (fórmula (c)), o, a título de comparación, por líquidos absorbentes consistiendo en soluciones acuosas de MDEA exentas de activador.

En cada prueba se lavó un gas conteniendo CO₂ por medio del líquido absorbente elegido operando en una columna análoga a la que se utilizó en el ejemplo 1, pero conteniendo 9 platos perforados regularmente distribuidos.

A través de la entrada para los gases de la columna se inyectó, con un caudal de 440 NI/h, un gas conteniendo en volumen 40% de CO₂ y 60% de metano y a través de la entrada para los líquidos de dicha columna se introdujo el líquido absorbente elegido con un caudal de 3 l/h. En cabeza de la columna se evacuó un gas empobrecido en CO₂ y en el fondo de dicha columna se extrajo un líquido absorbente cargado de CO₂.

La presión absoluta y la temperatura en cabeza de la columna tenían valores iguales respectivamente a 2,2 bars y 40°C.

Los gases de entrada y salida de la columna se analizaron por cromatografía en fase gaseosa para determinar su contenido en CO₂ y, partiendo de estas medidas, se dedujo la cantidad de CO₂ absorbida por el líquido absorbente.

Las condiciones operativas específicas de cada una de las pruebas y los resultados obtenidos se reseñan en la tabla IV.

El examen de los resultados que figuran en la tabla IV pone de relieve el hecho de que los líquidos absorbentes según la invención a base de MDEA y de un activador de fórmula (c) o (d) presentan una capacidad mejorada de absorción del CO₂ en comparación con los líquidos absorbentes conteniendo la misma alcanolamina ternaria, pero exentos de activador, manteniéndose sensiblemente dicha capacidad de absorción mejorada cuando los líquidos absorbentes según la invención contienen una cierta cantidad residual de CO₂.

Tabla IV

Composición del líquido absorbente acuoso				
Activador				Absorción relativa del CO ₂
MDEA (moles/l)	Naturaleza	Concentración (mol/l)	CO ₂ residual (g/l)	
4	—	—	—	1
3,5	EMEA	0,5	—	1,95
3,5	FA	0,5	—	1,85
4	—	—	20	1
3,5	EMEA	0,5	20	1,90
3,5	FA	0,5	20	1,75
4	—	—	40	1
3,5	EMEA	0,5	40	1,85
3,5	FA	0,5	40	1,70

Ejemplo 5:

Se efectuaron tres series de pruebas de absorción de CO₂ por líquidos absorbentes según la invención consistiendo en soluciones acuosas de MDEA y de un activador de fórmula (c) o, a título de comparación,

por líquidos absorbentes consistiendo en soluciones acuosas de MDEA exentas de activador.

En cada prueba, se lavó un gas conteniendo CO₂ por medio del líquido absorbente elegido operando en una columna análoga a la que se utilizó en el ejemplo 1, pero equipada de 6 platos perforados.

5

A través de la entrada para los gases de la columna se inyectó, con un caudal de 600 NI/h, un gas conteniendo en volumen 40% de CO₂ y 60% de metano y a través de la entrada para los líquidos de dicha columna se introdujo el líquido absorbente elegido con un caudal de 3 l/h. En cabeza de la columna, se evacuó un gas empobrecido en CO₂ y en el fondo de dicha columna se extrajo un líquido absorbente cargado de CO₂.

10

La presión absoluta y la temperatura en cabeza de la columna eran iguales respectivamente a 2,2 bars y 50°C. Los gases de entrada y salida de la columna se analizaron por cromatografía en fase gaseosa para determinar su contenido en CO₂ y, a partir de estas medidas se dedujo la cantidad de CO₂ absorbida por el líquido absorbente.

15

Las condiciones operativas específicas de cada una de las pruebas y los resultados obtenidos se presentan en la tabla V.

20

Tabla V

25

30

35

40

45

Composición del líquido absorbente acuoso				
Activador				Absorción relativa del CO ₂
MDEA (moles/l)	Naturaleza	Concentración (mol/l)	CO ₂ residual (g/l)	
4	–	–		1
3,5	MOPA	0,5		1,95
3,5	AEPD	0,5		1,9
4	–	–	22	1
3,5	MOPA	0,5	22	1,85
3,5	AEPD	0,5	22	1,8
4	–	–	42	1
3,5	MOPA	0,5	42	1,8
3,5	AEP	0,5	42	1,7

50

El examen de los resultados de la tabla V pone nuevamente de relieve la capacidad mejorada de absorción del CO₂ presentada por los líquidos absorbentes según la invención a base de MDEA y de un activador de fórmula (c) con relación a la que presentan los líquidos absorbentes testigos conteniendo la misma alcanolamina ternaria, pero exentos de activador. Además, se observa que esta capacidad mejorada de absorción del CO₂ se mantiene sensiblemente cuando los líquidos absorbentes según la invención contienen una cierta cantidad residual de CO₂.

55

Ejemplo 6:

60

Se efectuaron tres series de pruebas de absorción de CO₂ por líquidos absorbentes según la invención que consistían en soluciones acuosas de MDEA y de un activador consistiendo en amino-etil-piperacina (compuesto de fórmula (c)) o, a título de comparación, por líquidos absorbentes consistiendo en soluciones acuosas de MDEA exentas de activador.

En cada prueba, se lavó un gas conteniendo CO₂ por medio del líquido absorbente elegido operando en una columna análoga a la que se utilizó en el ejemplo 1, pero equipada de 12 platos perforados.

A través de la entrada para los gases de la columna se inyectó, con un caudal de 440 NI/h, un gas conteniendo en volumen 40% de CO₂ y 60% de metano y a través de la entrada para los líquidos de dicha columna se introdujo el líquido absorbente elegido con un caudal de 3 l/h. En cabeza de la columna, se evacuó un gas empobrecido en CO₂ y en el fondo de dicha columna se extrajo un líquido absorbente cargado de CO₂.

La presión absoluta y la temperatura en cabeza de la columna eran iguales respectivamente a 2,2 bars y 40°C. Los gases de entrada y salida de la columna se analizaron por cromatografía en fase gaseosa para determinar su contenido de CO₂ y, a partir de estas medidas, se dedujo la cantidad de CO₂ absorbida por el líquido absorbente.

Las condiciones operativas específicas de cada una de las pruebas y los resultados obtenidos se presentan en la tabla VI.

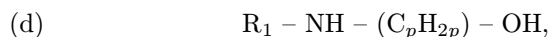
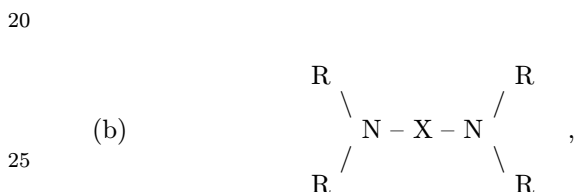
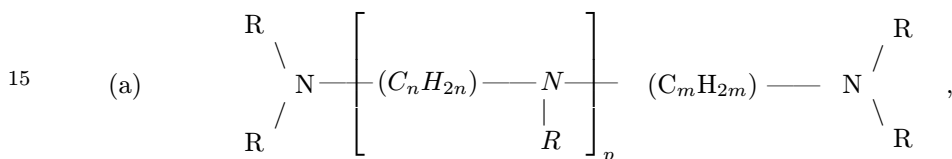
Tabla VI

Composición del líquido absorbente acuoso				
Activador				Absorción relativa del CO ₂
MDEA (moles/l)	Naturaleza	Concentración (mol/l)	CO ₂ residual (g/l)	
4	–	–		1
3,5	AEPZ	0,5		2,2
4	–	–	15	1
3,5	AEPZ	0,5	15	2,1
4	–	–	30	1
3,5	AEPZ	0,5	30	2,1

El examen de los resultados de la tabla VI pone nuevamente de relieve la capacidad mejorada de absorción del CO₂ presentada por los líquidos absorbentes según la invención a base de MDEA y de un activador de fórmula (c) con relación a la que presentan los líquidos absorbentes testigos conteniendo la misma alcanolamina ternaria, pero exentos de activador. Además, se observa que esta capacidad mejorada de absorción del CO₂ se mantiene sensiblemente cuando los líquidos absorbentes según la invención contienen una cierta cantidad residual de CO₂.

REIVINDICACIONES

1. Líquido absorbente de los compuestos gaseosos ácidos, que presenta una capacidad mejorada de absorción del CO₂ y que está constituido por una solución de una componente alcanolamina ternaria, formada de una o varias alcanolaminas ternarias, y de un activador de la absorción del CO₂ por dicha componente alcanolamina ternaria, consistiendo dicho activador en uno o varios compuestos aminados y estando presente en la solución en una cantidad tal que la relación entre el número de moles de activador y el número total de moles de activador y de componente alcanolamina ternaria esté comprendido entre 0,01 y 0,5, **caracterizándose** dicho líquido absorbente porque el compuestos o los compuestos aminados constitutivos del activador responden a una de las fórmulas siguientes:



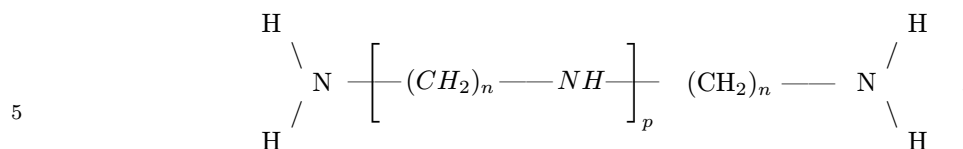
en las cuales X representa un radical divalente alcoileno de C₂ a C₉ o cicloalcoileno de C₄ a C₉, los símbolos R, designan cada uno, independientemente, un átomo de hidrógeno o un radical monovalente hidrocarbilo de C₁ a C₆, eventualmente sustituido por un grupo funcional y por ejemplo por un grupo hidróxilo, consistiendo uno por lo menos de los símbolos R en un átomo de hidrógeno, representando Y un radical monovalente elegido entre los radicales piperacilos, piperidinilos, furilos, tetrahydro-furilos, tienilos, tetrahydro-tienilos y un radical -OR₂, designando Z un radical -R₂ o un átomo de hidrógeno, representando R₁ un radical monovalente hidrocarbonado de C₂ a C₆, siendo R₂ un resto monovalente hidrocarbonado, eventualmente sustituido por un grupo funcional y por ejemplo por un grupo hidróxilo, siendo m y n, idénticos o diferentes, números enteros que toman los valores de 2 a 6, y designando p un número entero de 1 a 6.

2. Líquido absorbente según la reivindicación 1, **caracterizado** porque en las fórmulas (a) y (b) de los compuestos aminados, los símbolos R, cuando no representan átomos de hidrógeno, son radicales alcoilos o hidroxialcoilos de C₁ a C₆ o radicales fenilos.

3. Líquido absorbente según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el activador que contiene comprende por los menos un compuesto aminado de fórmula (a) para la cual todos los símbolos R son átomos de hidrógeno.

4. Líquido absorbente según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el activador que contiene comprende por lo menos un compuesto aminado de fórmula (a) para la cual m y n, idénticos o diferentes, toman los valores 2 ó 3.

5. Líquido absorbente según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el activador que contiene comprende por lo menos una poliamina de fórmula:



10 en la cual n es un número entero de 2 a 6 y preferentemente igual a 2 ó 3 y p es un número entero de 1 a 6 y preferentemente de 1 a 4.

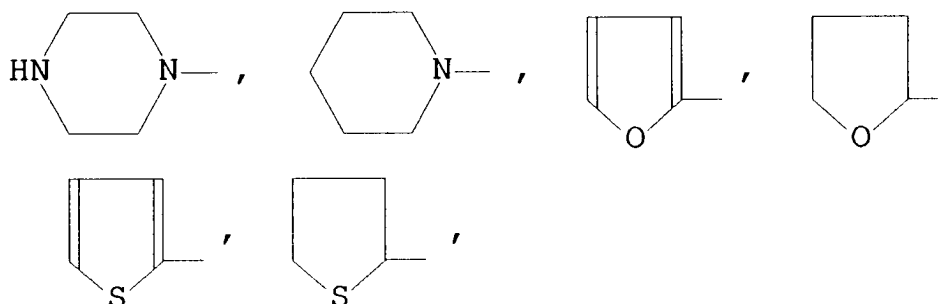
15 6. Líquido absorbente según la reivindicación 5, **caracterizado** porque el activador que contiene comprende por lo menos una poliamina elegida en el grupo formado por la dipropilen-triamina, la dietilen-triamina, la trietilentetramina y la tetraetilen-pentamina.

20 7. Líquido absorbente según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el activador que contiene comprende por lo menos un compuesto aminado de fórmula (b) para la cual X representa un radical alcoileno de C₂ a C₆ o un radical ciclohexileno.

25 8. Líquido absorbente según la reivindicación 1 ó 7, **caracterizado** porque el activador que contiene comprende por lo menos un compuesto aminado de fórmula (b) para la cual los símbolos R representan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alcoilo o hidroxialcoilo de C₁ a C₆ y preferentemente de C₁ a C₄, a condición de que por lo menos uno de los símbolos R sea un átomo de hidrógeno.

30 9. Líquido absorbente según la reivindicación 8, **caracterizado** porque el activador que contiene comprende por lo menos una diamina elegida entre la hexametilen-diamina, el 1,2-diamino-ciclohexano, la amino-etil-etanol-amina y la dimetil-amino-propil-amina.

35 10. Líquido absorbente según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el activador que contiene comprende por lo menos un compuesto aminado de fórmula Y₁ - (CH₂)_qNH₂, en la cual Y₁ es un radical monovalente elegido entre los radicales,



50 y los radicales alcoxi de C₁ a C₆ y q es un número entero que toma valores de 1 a 6.

55 11. Líquido absorbente según la reivindicación 10, **caracterizado** porque el activador que contiene comprende por lo menos un compuesto elegido entre los compuestos metoxipropil-amina, etoxi-propil-amina, amino-etil-piperacina, amino-propil-piperacina, amino-etil-piperidina, amino-propilpiperidina, furfuryl-amina.

60 12. Líquido absorbente según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el activador que contiene comprende por lo menos un compuesto aminado de fórmula R₃-NH-(CH₂)_q-OH, en la cual R₃ es un radical alcoilo de C₂ a C₆ y q es un número entero que toma los valores de 1 a 6.

65 13. Líquido absorbente según la reivindicación 12, **caracterizado** porque el activador que contiene comprende etil-monoetanol-amina.

14. Líquido absorbente según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado** porque se presenta bajo la forma de una solución acuosa de la componente alcanolamina ternaria y del activador.

15. Líquido absorbente según la reivindicación 14, **caracterizado** porque dicha solución contiene también una cantidad menor de por lo menos un disolvente orgánico de los gases ácidos soluble en agua, en particular sulfolano, metanol o N-metil-pirrolidona.

16. Líquido absorbente según la reivindicación 14 ó 15, **caracterizado** porque la concentración de la componente alcanolamina ternaria en la solución acuosa está comprendida entre 1N y 6N, siendo dicha concentración preferentemente de 2,5N a 5N.

17. Líquido absorbente según una de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizado** porque la cantidad de activador que contiene es tal que la relación entre el número de moles de activador y el número total de moles de activador y de componente alcanolamina ternaria está situada entre 0,05 y 0,25.

18. Líquido absorbente según una de las reivindicaciones 1 a 17 **caracterizado** porque la componente alcanolamina ternaria comprende por lo menos una de las alcanolaminas ternarias elegidas entre N-metil-dietanol-amina, trietanolamina, 2-dimetil-amino-etanol, 3-dimetil-amino-1-propanol y 1-dietil-amino-2-propanol.

19. Líquido absorbente según una de las reivindicaciones 1 a 17 **caracterizado** porque la componente alcanolamina ternaria consiste en metil-dietanol-amina.

20. Aplicación del líquido absorbente según una de las reivindicaciones 1 a 19 a la desacidificación de gas conteniendo CO_2 y eventualmente uno o varios otros compuestos gaseosos ácidos y en particular H_2S y/o COS.

21. Aplicación según la reivindicación 20, **caracterizada** porque el gas que ha de ser desacidificado se somete a un tratamiento que incluye una etapa de absorción, durante la cual dicho gas y el líquido absorbente se ponen en contacto en una zona de absorción para producir un gas tratado de reducido contenido de compuestos gaseosos ácidos y un líquido absorbente cargado de CO_2 y otros compuestos gaseosos ácidos eventuales, y una etapa de regeneración durante la cual dicho líquido absorbente cargado se somete a un tratamiento de regeneración para liberar los compuestos ácidos que ha retenido y producir, por una parte, por lo menos una fracción gaseosa ácida conteniendo dichos compuestos gaseosos ácidos liberados y, por otra parte, por lo menos un líquido absorbente regenerado que se recicla hacia la zona de absorción.

22. Aplicación según la reivindicación 21, **caracterizada** porque la regeneración del líquido absorbente cargado se efectúa por expansión en una o varias etapas, de por lo menos una parte de dicho líquido absorbente cargado.

23. Aplicación según la reivindicación 21, **caracterizada** porque la regeneración del líquido absorbente cargado se efectúa sometiendo la totalidad de dicho líquido absorbente cargado a una expansión, en una o varias etapas, para liberar la mayor parte del CO_2 presente en dicho líquido absorbente cargado, y sometiendo a continuación el líquido absorbente expansionado a una regeneración complementaria mediante separación por vapor, mediante calentamiento directo o indirecto del líquido absorbente, reciclándose a la zona de absorción el líquido absorbente procedente de la regeneración complementaria.

24. Aplicación según la reivindicación 23 **caracterizada** porque sólo una parte del líquido absorbente expansionado se somete a la regeneración complementaria por separación, reciclándose el líquido absorbente procedente de la regeneración complementaria en la parte superior de la zona de absorción, mientras que la parte del líquido absorbente expansionado no sometida a la regeneración complementaria se recicla en la zona de absorción bajo el líquido absorbente regenerado por separación.

25. Aplicación según la reivindicación 21, **caracterizado** porque la regeneración del líquido absorbente cargado se efectúa sometiendo una fracción del líquido absorbente cargado a una expansión, en una o varias etapas, para liberar la mayor parte del CO_2 que contiene mientras que la fracción restante del líquido absorbente cargado se somete directamente a una regeneración por separación por vapor,

mediante calentamiento directo o indirecto del líquido absorbente de dicha fracción restante, reciclándose la fracción de líquido absorbente regenerada por separación en la parte superior de la zona de absorción mientras que la fracción de líquido absorbente expansionada se recicla en la zona de absorción bajo el líquido absorbente regenerado por separación.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

NOTA INFORMATIVA: Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

55

60

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.
