

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 817 475**

51 Int. Cl.:

B01D 53/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.04.2017 PCT/EP2017/058122**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.11.2017 WO17186466**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.04.2017 E 17714493 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.06.2020 EP 3448543**

54 Título: **Uso de compuestos de amina impedida a base de morfolina para la eliminación selectiva de sulfuro de hidrógeno**

30 Prioridad:

25.04.2016 EP 16166787

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

07.04.2021

73 Titular/es:

**BASF SE (50.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE y
EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING
COMPANY (50.0%)**

72 Inventor/es:

**INGRAM, THOMAS;
VORBERG, GERALD;
ERNST, MARTIN;
PEREIRA, CARLA y
SISKIN, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 817 475 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

Uso de compuestos de amina impedida a base de morfolina para la eliminación selectiva de sulfuro de hidrógeno

La presente invención se refiere al uso de compuestos de amina para la eliminación de gases ácidos de una corriente de fluidos, especialmente para la eliminación selectiva de sulfuro de hidrógeno de una corriente de fluidos.

5 La presente invención también se refiere al uso de un absorbente en un proceso para eliminar gases ácidos de una corriente de fluidos, especialmente para la eliminación selectiva de sulfuro de hidrógeno de una corriente de fluidos.

10 La eliminación de gases ácidos, por ejemplo CO₂, H₂S, SO₂, CS₂, HCN, COS o mercaptanos, de corrientes de fluidos tales como gas natural, gas de refinería o gas de síntesis es deseable por varias razones. Los compuestos de azufre en el gas natural tienden a formar ácidos corrosivos, en particular junto con el agua frecuentemente arrastrada por el gas natural. Por lo tanto, para el transporte del gas natural en una tubería o su procesamiento posterior en una planta de licuefacción de gas natural (GNL = gas natural licuado), se deben respetar los límites dados para las impurezas que contienen azufre. Además, numerosos compuestos de azufre son malolientes y tóxicos incluso a bajas concentraciones.

15 El dióxido de carbono debe eliminarse del gas natural porque una alta concentración de CO₂ reduce el poder calorífico del gas. Además, el CO₂, junto con la humedad, puede provocar corrosión en tuberías y válvulas.

20 Los procesos conocidos para eliminar gases ácidos incluyen operaciones de depuración con soluciones acuosas absorbentes de bases orgánicas o inorgánicas. Cuando los gases ácidos se disuelven en el absorbente, se forman iones con las bases. El absorbente se puede regenerar por descompresión a una presión más baja y/o por arrastre, por lo que las especies iónicas reaccionan a la inversa y los gases ácidos se liberan y/o arrastran mediante vapor. Después del proceso de regeneración, el absorbente se puede reutilizar.

25 Un proceso en el que el CO₂ y el H₂S se eliminan sustancialmente se denomina "absorción total". Ocasionalmente, es necesario o deseable tratar mezclas de gases ácidos que contienen tanto CO₂ como H₂S para eliminar el H₂S selectivamente de la mezcla mientras se minimiza la eliminación del CO₂. Si bien la eliminación de CO₂ puede ser necesaria para evitar problemas de corrosión y proporcionar el poder calorífico requerido al consumidor, la eliminación selectiva de H₂S puede ser necesaria o deseable. Las especificaciones de los gasoductos, por ejemplo, establecen límites más estrictos en el nivel de H₂S que en el CO₂ dado que el H₂S es más tóxico y corrosivo que el CO₂; las especificaciones de los gasoductos de gas natural de transporte común suelen limitar el contenido de H₂S a 4 ppmv con una limitación más indulgente del CO₂ al 2 % en volumen. La eliminación selectiva de H₂S a menudo es deseable para enriquecer el nivel de H₂S en la alimentación para la recuperación de azufre, como una planta Claus aguas abajo.

35 Las aminas secundarias con impedimento estérico severo, tales como 2-(2-terc-butilaminoetoxi) etanol (TBAEE), y las aminas terciarias, tales como metildietanolamina (MDEA), exhiben selectividad cinética por el H₂S sobre el CO₂. Dichas aminas por tanto son adecuadas para la eliminación selectiva de H₂S a partir de mezclas de gas que comprende CO₂ y H₂S. Estas aminas no reaccionan directamente con el CO₂; en cambio, el CO₂ reacciona en una reacción lenta con la amina y con agua para dar bicarbonato. La cinética de reacción permite que el H₂S reaccione más rápidamente con los grupos amina del sorbente para formar una sal de hidrosulfuro en solución acuosa.

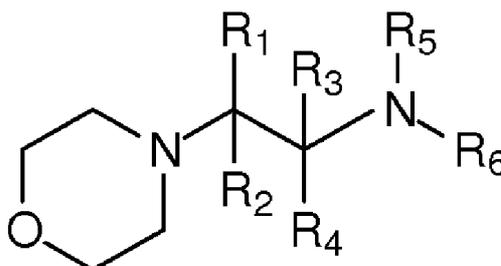
40 El uso de aminas sustituidas con hidroxilo (alcanolaminas) como las mencionadas anteriormente se ha vuelto común ya que la presencia de los grupos hidroxilo tiende a mejorar la solubilidad de los productos de reacción del gas absorbente/ácido en los sistemas de disolventes acuosos ampliamente utilizados, facilitando así la circulación del disolvente a través de la torre de absorción/torre de regeneración convencional. Sin embargo, esta preferencia puede presentar sus propios problemas en determinadas circunstancias. Un motor económico actual es reducir el coste de regeneración y recompresión de los gases ácidos antes de su secuestro. Para los sistemas de gas natural, la separación de los gases ácidos puede ocurrir a presiones de aproximadamente 4800-15.000 kPaa, más habitualmente de aproximadamente 7250-8250 kPaa. Si bien las alcanolaminas eliminarán eficazmente los gases ácidos a estas presiones, se puede esperar que la selectividad para la eliminación de H₂S disminuya notablemente tanto por fisorción directa del CO₂ en el disolvente líquido como por reacción con los grupos hidroxilo en el compuesto de amina. Aunque el CO₂ reacciona preferentemente con el nitrógeno amínico, las presiones más altas fuerzan la reacción con los oxígenos y, bajo las presiones más altas, los productos de reacción bicarbonato/hemicarbonato/carbonato formados por la reacción en el sitio del hidroxilo se estabilizan con una pérdida progresiva de selectividad al H₂S con presión creciente.

55 Aunque la presencia de los grupos hidroxilo mejora la solubilidad acuosa de las aminas, los grupos hidroxilo tienden a conferir propiedades tensioactivas a los productos de reacción del gas absorbente/ácido, provocando potencialmente fenómenos de formación de espuma problemáticos durante el funcionamiento de la unidad de tratamiento de gases. Además, las alcanolaminas como el 2-(2-terc-butilaminoetoxi) etanol pueden sufrir una volatilidad marcada, provocando pérdidas de absorbente durante el funcionamiento de la unidad de tratamiento de

gases.

El documento US2015/0027055 A1 describe un proceso para la eliminación selectiva de H₂S de una mezcla de gas que contiene CO₂ por medio de un absorbente que comprende alcanolaminas estéricamente impedidas y terminalmente eterificadas. Se encontró que la eterificación terminal de las alcanolaminas y la exclusión de agua permiten una mayor selectividad al H₂S.

El documento WO2014/001664 desvela compuestos de la siguiente fórmula y su uso en la eliminación de gases ácidos:

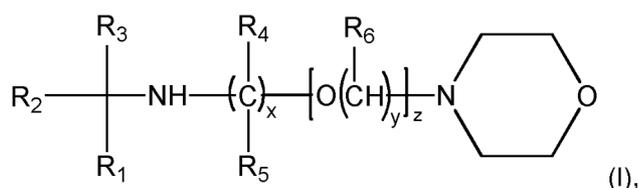


R₁ a R₄ se seleccionan entre H y alquilo, mientras que R₅ y R₆ son alquilo o R₅ y R₆ juntos forman un ciclo. Estos compuestos, que solo incorporan grupos amino terciarios, se espera que presenten una capacidad de H₂S limitada, dado que la capacidad de H₂S atribuida a grupos amino terciarios se sabe que es menor que la de, por ejemplo, grupos amino secundarios estéricamente impedidos.

El documento EP 0 124 835 desvela derivados de bis-amino-alquilo terciarios para la eliminación de gases ácidos de corrientes de gas. Un derivado preferido es bis-(2-morfolino etil) éter.

Es un objeto de la invención proporcionar un proceso para eliminar gases ácidos de corrientes de fluidos por medio de un absorbente, especialmente para la eliminación selectiva de sulfuro de hidrógeno de una corriente de fluidos. Los compuestos que constituyen el absorbente deben tener una tendencia reducida a la formación de espuma y una baja volatilidad. Deseablemente, los absorbentes deben tener una alta capacidad cíclica. La invención se refiere además al uso de un absorbente para eliminar gases ácidos de corrientes de fluidos.

El objeto se logra mediante un proceso para eliminar gases ácidos de una corriente de fluidos, en el que la corriente de fluidos se pone en contacto con un absorbente que comprende una solución de un compuesto de fórmula general (I).



en la que R₁ y R₂ son independientemente alquilo C₁-C₄; R₃ se selecciona entre hidrógeno y alquilo C₁-C₄; R₄, R₅ y R₆ se seleccionan independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁-C₄; x e y son números enteros de 2 a 4 y z es un número entero de 1 a 3.

Preferiblemente, R₄, R₅ y R₆ son hidrógeno. Preferiblemente, x es 2 o 3. Preferiblemente, y es 2. Preferiblemente, z es 1.

En realizaciones preferidas, R₁ y R₂ son metilo y R₃ es hidrógeno; o R₁, R₂ y R₃ son metilo; o R₁ y R₂ son metilo y R₃ es etilo.

Preferiblemente, el compuesto de fórmula general (I) se selecciona entre N-[2-(2-terc-butilaminoetoxi) etil]-morfolina y N-[2-(3-terc-butilaminopropoxi) etil]-morfolina.

Los compuestos de fórmula general (I) comprenden un grupo amino secundario y un grupo amino terciario. El átomo de nitrógeno en el grupo amino secundario tiene al menos un átomo de carbono secundario o terciario directamente adyacente. Por tanto, el grupo amino secundario está impedido estéricamente.

Los compuestos de fórmula general (I) se pueden preparar de diversas formas. En un modo de preparación, la morfolina se hace reaccionar con un sec-alkilamino- o terc-alkilaminoalcohalcohol tal como 2-(2-terc-butilaminoetoxi) etanol. La reacción se efectúa adecuadamente en presencia de hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación/deshidrogenación, por ejemplo de un catalizador de hidrogenación/deshidrogenación que contiene cobre, de 160 °C a 220 °C.

5 Alternativamente, una N-((hidroxialquil) alcoxi)-morfolina, como N-(2-(2-hidroxietil) etoxi)-morfolina, se puede hacer reaccionar con una amina primaria $R_1R_2R_3C-NH_2$. La reacción se efectúa de forma adecuada en presencia de hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación/deshidrogenación, por ejemplo de un catalizador de hidrogenación/deshidrogenación que contiene cobre, de 160 °C a 220 °C.

10 El absorbente utilizado para la eliminación de gases ácidos de una corriente de fluidos, especialmente para la eliminación selectiva de sulfuro de hidrógeno de una corriente de fluidos que comprende dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno, comprende una solución de un compuesto de fórmula general (I).

15 El absorbente comprende preferiblemente del 10 % al 70 % en peso, más preferiblemente del 15 % al 65 % en peso y más preferiblemente del 20 % al 60 % en peso de un compuesto de fórmula general (I), basado en el peso del absorbente.

20 En una realización, el absorbente comprende una amina terciaria o una amina primaria con impedimento estérico severo y/o una amina secundaria con impedimento estérico severo distinta de los compuestos de fórmula general (I). Se entiende por impedimento estérico severo un átomo de carbono terciario directamente adyacente a un átomo de nitrógeno primario o secundario. En esta realización, el absorbente comprende la amina terciaria o amina con impedimento estérico severo distinta de los compuestos de fórmula general (I) generalmente en una cantidad del 5 % al 50 % en peso, preferiblemente del 10 % al 40 % en peso y más preferiblemente del 20 % al 40 % en peso, basado en el peso del absorbente.

Las aminas terciarias adecuadas distintas de los compuestos de fórmula general (I) incluyen especialmente:

25 1. Alcanolaminas terciarias, tales como bis (2-hidroxietil) metilamina (metildietanolamina, MDEA), tris (2-hidroxietil) amina (trietanolamina, TEA), tributanolamina, 2-dietilaminoetanol (dietiletanolamina, DEEA), 2-dimetilaminoetanolamina, 3-dimetilamino-1-propanol (N,N-dimetilpropanolamina), 3-dietilamino-1-propanol, 2-diisopropilaminoetanol (DIEA), N,N-bis (2-hidroxipropil) metilamina (metildiisopropanolamina, MDIPA);

30 2. Aminoéteres terciarios tales como 3-metoxipropildimetilamina;

35 3. Poliaminas terciarias, por ejemplo bis-diaminas terciarias tales como N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N-dietil-N',N'-dimetiletildiamina, N,N,N',N'-tetraetiletildiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-propanodiamina (TMPDA), N,N,N',N'-tetraetil-1,3-propanodiamina (TEPDA), N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina, N,N-dimetil-N',N'-dietiletildiamina (DMDEEDA), 1-dimetilamino-2-dimetilaminoetoxietano (bis [2-(dimetilamino) etil] éter), 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octano (TEDA), tetrametil-1,6-hexanodiamina; y sus mezclas.

Generalmente se prefieren las alcanolaminas terciarias, es decir, las aminas que tienen al menos un grupo hidroxialquilo unido al átomo de nitrógeno. Se da preferencia particular a la metildietanolamina (MDEA).

40 Las aminas con impedimento estérico severo adecuadas (es decir, aminas que tienen un átomo de carbono terciario directamente adyacente a un átomo de nitrógeno primario o secundario) distintas de los compuestos de fórmula general (I) incluyen especialmente:

45 1. Alcanolaminas secundarias con impedimento estérico severo tales como 2-(2-terc-butilaminoetoxi) etanol (TBAEE), 2-(2-terc-butilamino) propoxietanol, 2-(2-terc-amilaminoetoxi) etanol, 2-(2-(1-metil-1-etilpropilamino) etoxi) etanol, 2-(terc-butilamino) etanol, 2-terc-butilamino-1-propanol, 3-terc-butilamino-1-propanol, 3-terc-butilamino-1-butanol y 3-aza-2,2-dimetilhexano-1,6-diol;

2. Alcanolaminas primarias con impedimento estérico severo tales como 2-amino-2-metilpropanol (2-AMP); 2-amino-2-etilpropanol; y 2-amino-2-propilpropanol;

50 3. Aminoéteres con impedimento estérico severo tales como 1,2-bis (terc-butilaminoetoxi) etano, bis (terc-butilaminoetil) éter; y sus mezclas.

Generalmente se prefieren las alcanolaminas secundarias con impedimento estérico severo. Se da particular

preferencia al 2-(2-terc-butilaminoetoxi) etanol.

5 Generalmente, el absorbente no comprende ninguna amina primaria sin impedimentos estéricos o amina secundaria sin impedimentos estéricos. Se entiende que una amina primaria sin impedimentos estéricos significa compuestos que tienen grupos amino primarios a los que solo están unidos átomos de hidrógeno o átomos de carbono primarios o secundarios. Se entiende que una amina secundaria sin impedimentos estéricos significa compuestos que tienen grupos amino secundarios a los que solo están unidos átomos de hidrógeno o átomos de carbono primarios. Las aminas primarias sin impedimentos estéricos o las aminas secundarias sin impedimentos estéricos actúan como fuertes activadores de la absorción de CO₂. Su presencia en el absorbente puede resultar en la pérdida de la selectividad al H₂S del absorbente.

10 En una realización, el absorbente es una solución acuosa. En una realización, el absorbente acuoso comprende un ácido. El absorbente puede comprender, además de agua y opcionalmente un ácido, uno o más disolventes orgánicos miscibles en agua.

15 El ácido tiene preferiblemente un pK_A de menos de 6, especialmente menos de 5, según se determina en condiciones estándar (25 °C). En el caso de ácidos que tienen más de una etapa de disociación y, en consecuencia, más de un pK_A, este requisito se cumple cuando uno de los valores de pK_A está dentro del rango especificado. El ácido se selecciona adecuadamente entre ácidos próticos (ácidos de Brønsted).

El ácido se añade preferiblemente en una cantidad tal que el pH de la solución acuosa medida a 120 °C es de 7,9 a menos de 9,5, preferiblemente de 8,0 a menos de 8,8, más preferiblemente de 8,0 a menos de 8,5, lo más preferiblemente de 8,0 a menos de 8,2.

20 La cantidad de ácido, en una realización, es del 0,1 % al 5,0 % en peso, preferiblemente del 0,2 % al 4,5 % en peso, más preferiblemente del 0,5 % al 4,0 % en peso y más preferiblemente del 1,0 % al 2,5 % en peso, basado en el peso del absorbente.

25 El ácido se selecciona entre ácidos orgánicos e inorgánicos. Los ácidos orgánicos adecuados comprenden, por ejemplo, ácidos fosfónicos, ácidos sulfónicos, ácidos carboxílicos y aminoácidos. En realizaciones particulares, el ácido es un ácido polibásico.

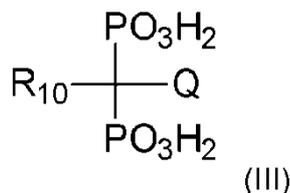
30 Los ácidos adecuados son, por ejemplo, ácidos minerales tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido amidosulfúrico, ácido fosfórico, ésteres parciales de ácido fosfórico, por ejemplo mono y dialquil fosfatos y mono y diaril fosfatos tales como tridecil fosfato, dibutil fosfato, difenil fosfato y bis (2-etilhexil) fosfato; 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, ácido 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 sebáico, ácido dodecanodioico; ácidos cicloalifáticos mono y policarboxílicos tales como 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 ácido tricloroacético o ácido 2-cloropropiónico; ácidos monocarboxílicos y policarboxílicos aromáticos tales como ácido benzoico, ácido salicílico, ácido gálico, los ácidos toluicos posicionalmente isoméricos, ácidos metoxibenzoicos, ácidos clorobenzoicos, ácidos nitrobenzoicos, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico; mezclas de ácidos carboxílicos técnicos, por ejemplo ácidos versáticos; ácidos sulfónicos tales como ácido metilsulfónico, ácido butilsulfónico, ácido 3-hidroxipropilsulfónico, ácido sulfoacético, ácido bencenosulfónico, ácido p-toluensulfónico, ácido p-xilensulfónico, ácido 4-dodecylbencenosulfónico, ácido 1-naftalenosulfónico, ácido dinonilnaftalenosulfónico y ácido dinonilnaftalendisulfónico, ácido trifluorometil- o nonafluoro-n-butilsulfónico, ácido canforsulfónico, ácido 2-(4-(2-hidroxietil)-1-piperazinil) etanosulfónico (HEPES); ácidos fosfónicos orgánicos, por ejemplo ácidos fosfónicos de fórmula (II)



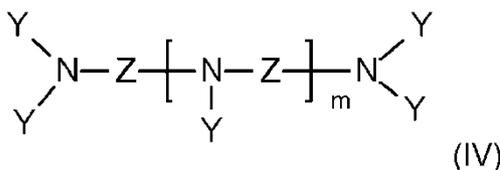
50 en la que R₉ es alquilo C₁₋₁₈ opcionalmente sustituido con hasta cuatro sustituyentes seleccionados independientemente entre carboxilo, carboxamido, hidroxilo y amino.

Estos incluyen ácidos alquilsulfónicos tales como 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 ácido fenilsulfónico, ácido toilsulfónico, ácido xililsulfónico,

5 ácidos amino-alquilfosfónicos tales como como ácido aminometilfosfónico, ácido 1-aminoetilfosfónico, ácido 1-dimetilaminoetilfosfónico, ácido 2-aminoetilfosfónico, ácido 2-(N-metilamino) etilfosfónico, ácido 3-aminopropilfosfónico, ácido 2-aminopropilfosfónico, ácido 1-aminopropilfosfónico, ácido 1-aminopropil-2-cloropropilfosfónico, ácido 2-aminobutilfosfónico, ácido 3-aminobutilfosfónico, ácido 1-aminobutilfosfónico, ácido 4-aminobutilfosfónico, ácido 2-aminopentilfosfónico, ácido 5-aminopentilfosfónico, ácido 2-aminohexilfosfónico, ácido 5-aminohexilfosfónico, ácido 2-aminooctilfosfónico, ácido 1-aminooctilfosfónico, ácido 1-aminobutilfosfónico; ácidos amidoalquilfosfónicos tales como ácido 3-hidroximetilamino-3-oxopropilfosfónico; y ácidos fosfonocarboxílicos tales como ácido 2-hidroxifosfonoacético y ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico; ácidos fosfónicos de fórmula (III)



10 en la que R₁₀ es H o alquilo C₁₋₆, Q es H, OH o NY₂ e Y es H o CH₂PO₃H₂, tal como ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico; ácidos fosfónicos de fórmula (IV)



15 en la que Z es alquileno C₂₋₆, cicloalcanodiilo, fenileno o alquileno C₂₋₆ interrumpido por cicloalcanodiilo o fenileno, Y es CH₂PO₃H₂ y m es 0 a 4, tal como ácido etilendiaminotetra (metilfosfónico), ácido dietilentriamina-penta (metilfosfónico) y ácido bis (hexametilen) triaminopenta-(metilfosfónico); ácidos fosfónicos de fórmula (V)



20 en la que R₁₁ es alquilo C₁₋₆, hidroxialquilo C₂₋₆ o Y, e Y es CH₂PO₃H₂, tales como ácido nitrilotris (metilfosfónico) y ácido 2-hidroxietiliminobis-(metilfosfónico); 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 α-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, tal 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-oico), N-metileucina, N,N-dimetilleucina, isoleucina (ácido 1-amino-2-metilpentanoico), N-metilisoleucina, N,N-dimetilisoleucina, valina (ácido 2-aminoisovalérico), α-metilvalina (ácido 2-amino-2-metilisovalérico), N-metilvalina (ácido 2-metilaminoisovalérico), N,N-dimetilvalina, prolina (ácido piperidina-2-carboxílico), N-metilprolina, N-metilserina, N,N-dimetilserina, ácido 2-(metilamino) isobutírico, ácido piperidina-2-carboxílico, ácido N-metilpiperidina-2-carboxílico, β-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-metilpiperidin-3-carboxílico, γ-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, 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, como el ácido N-metilpiperidin-4-carboxílico.

Entre los ácidos inorgánicos, se da preferencia al ácido fosfórico y al ácido sulfúrico.

40 Entre los ácidos carboxílicos, se da preferencia al ácido fórmico, ácido acético, ácido benzoico, ácido succínico y ácido adípico. Entre los ácidos sulfónicos, se da preferencia al ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico y ácido 2-(4-(2-hidroxietil)-1-piperazinil) etanosulfónico (HEPES).

Entre los ácidos fosfónicos, se da preferencia al ácido 2-hidroxifosfonoacético, ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-

tricarboxílico, ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, ácido etilendiaminotetra (metilfosfónico), ácido dietiltriainopenta-(metilfosfónico), ácido bis (hexametil) triaminopenta (metilfosfónico) (HDTMP) y ácido nitrilotris (metilfosfónico), entre los que se prefiere particularmente el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico.

5 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 da preferencia a la N,N-dimetilglicina y la N-metilalanina.

Más preferiblemente, el ácido es un ácido inorgánico.

10 En una realización, el absorbente comprende al menos un disolvente orgánico no acuoso. En casos particulares, el absorbente contiene solo una cantidad limitada de agua, o esencialmente nada de agua además del disolvente orgánico no acuoso. Puede ser deseable limitar el contenido de agua del absorbente, por ejemplo, a un máximo del 20 % en peso, alternativamente a un máximo del 10 % en peso, preferiblemente a un máximo del 5 % en peso, o un máximo del 2 % en peso.

El disolvente no acuoso preferiblemente se selecciona entre:

- alcoholes C₄-C₁₀ tales como n-butanol, n-pentanol y n-hexanol;
- 15 cetonas como ciclohexanona;
- ésteres tales como acetato de etilo y acetato de butilo;
- lactonas tales como γ -butirolactona, δ -valerolactona y ϵ -caprolactona;
- amidas tales como carboxamidas terciarias, por ejemplo N,N-dimetilformamida; o N-formilmorfolina y N-acetilmorfolina;
- 20 lactamas tales como γ -butirolactama, δ -valerolactama y ϵ -caprolactama y N-metil-2-pirrolidona (NMP);
- sulfonas como sulfolano;
- sulfóxidos tales como dimetilsulfóxido (DMSO);
- glicoles tales como etilenglicol (EG) y propilenglicol;
- polialquilenglicoles tales como dietilenglicol (DEG) y trietilenglicol (TEG);
- 25 di- o mono (alquiléter C₁₋₄) glicoles tales como dimetil éter de etilenglicol;
- di- o mono (alquiléter C₁₋₄) polialquilenglicoles tales como dimetil éter de dietilenglicol, monometil éter de dipropilenglicol y dimetil éter de trietilenglicol;
- ureas cíclicas tales como N,N-dimetilimidazolidin-2-ona y dimetilpropilenurea (DMPU);
- tioalcanoles tales como etilenditioetanol, tiodietilen glicol (tiodiglicol, TDG) y metiltioetanol;
- 30 y sus mezclas.

Más preferiblemente, el disolvente no acuoso se selecciona entre sulfonas, glicoles y polialquilenglicoles. Lo más preferiblemente, el disolvente no acuoso se selecciona entre sulfonas. Un disolvente no acuoso preferido es el sulfolano.

35 El absorbente también puede comprender aditivos tales como inhibidores de corrosión, enzimas, antiespumantes, etc. En general, la cantidad de dichos aditivos está en el intervalo de aproximadamente el 0,005 % al 3 % en peso del absorbente.

La presente invención también se refiere al uso del absorbente y sus realizaciones descritas anteriormente para la eliminación de gases ácidos de una corriente de fluidos, especialmente para la eliminación selectiva de sulfuro de hidrógeno de una corriente de fluidos que comprende dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno.

En el presente contexto, se entiende por "selectividad por el sulfuro de hidrógeno" el valor del siguiente cociente:

$$\frac{\frac{\text{mol } (H_2S) \text{ fase líquida}}{\text{mol } (CO_2)}}{\frac{\text{mol } (H_2S) \text{ fase gaseosa}}{\text{mol } (CO_2)}}$$

donde

$$\frac{\text{mol } (H_2S) \text{ fase líquida}}{\text{mol } (CO_2)}$$

- 5 es la relación molar H₂S/CO₂ en una fase líquida que está en contacto con una fase gaseosa y

$$\frac{\text{mol } (H_2S) \text{ fase gaseosa}}{\text{mol } (CO_2)}$$

es la relación molar H₂S/CO₂ en la fase gaseosa. En un proceso estándar de depuración de gases, la fase líquida es el absorbente cargado en la parte inferior del absorbente y la fase gaseosa es la corriente de fluido a tratar.

- 10 El proceso de la invención es adecuado para el tratamiento de todo tipo de fluidos. Los fluidos son, en primer lugar, gases como gas natural, gas de síntesis, gas de horno de coque, gas de craqueo, gas de gasificación de carbón, gas de ciclo, gases de vertedero y gases de combustión, y en segundo lugar líquidos que son esencialmente inmiscibles con el absorbente, como el GLP (gas licuado de petróleo) o LGN (líquidos de gas natural). El proceso de la invención es particularmente adecuado para el tratamiento de corrientes de fluidos hidrocarbonados. Los hidrocarburos presentes son, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos tales como hidrocarburos C₁-C₄ como metano, 15 hidrocarburos insaturados tales como etileno o propileno, o hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno o xileno.

El proceso de la invención es adecuado para la eliminación de gases ácidos, por ejemplo CO₂, H₂S, SO₃, SO₂, CS₂, HCN, COS y mercaptanos. También es posible que otros gases ácidos estén presentes en la corriente de fluido, como COS y mercaptanos.

- 20 El proceso es especialmente adecuado para la eliminación selectiva de sulfuro de hidrógeno de una corriente de fluido que comprende dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno y permite una alta limpieza selectiva de H₂S a bajas tasas de circulación de disolvente. El proceso es útil en aplicaciones de la unidad de tratamiento de gases de cola (TGTU) de plantas de azufre, en procesos de enriquecimiento de gas ácido (AGE) para mejorar el gas de escape ácido empobrecido de las unidades de tratamiento a la alimentación de la planta Claus de mayor calidad, o para el 25 tratamiento de gases asociados y gases de refinería.

En el proceso de la invención, la corriente de fluidos se pone en contacto con el absorbente en una etapa de absorción en un absorbente, como resultado de lo cual el dióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno se eliminan al menos parcialmente. Esto da una corriente de fluido agotada en CO₂ y H₂S y un absorbente cargado en CO₂ y H₂S.

- 30 El absorbente utilizado es un aparato de depuración utilizado en los procesos habituales de depuración de gases. Aparatos de depuración adecuados son, por ejemplo, empaquetaduras aleatorias, columnas con empaquetaduras estructuradas y bandejas, contactores de membrana, depuradores de flujo radial, depuradores de chorro, depuradores Venturi y depuradores de pulverización rotativos, preferiblemente columnas con empaquetaduras estructuradas, con empaquetaduras aleatorias y bandejas, más preferiblemente columnas con bandejas y empaquetaduras aleatorias. La corriente de fluido se trata preferiblemente con el absorbente en una columna en 35 contracorriente. El fluido generalmente se introduce a la región inferior y el absorbente a la región superior de la columna. En las columnas de bandejas se instalan bandejas de cribado, bandejas de tapón de burbuja o bandejas de válvulas, sobre las que fluye el líquido. Las columnas que tienen empaquetaduras aleatorias se pueden llenar con cuerpos de diferentes formas. La transferencia de calor y masa se mejora mediante el aumento de la superficie provocada por los cuerpos moldeados, que suelen tener un tamaño de entre 25 y 80 mm. Los ejemplos conocidos son el anillo Raschig (una probeta hueca), el anillo Pall, el anillo Hiflow, la montura Intalox y similares. Las empaquetaduras aleatorias se pueden introducir en la columna de forma ordenada o de forma aleatoria (como un lecho). Los posibles materiales incluyen vidrio, cerámica, metal y plásticos. Las empaquetaduras estructuradas son un desarrollo posterior de las empaquetaduras ordenadas aleatorias. Tienen una estructura regular. Como resultado, 40 en el caso de empaquetaduras es posible reducir las caídas de presión en el flujo de gas. Hay varios diseños de

empaquetaduras estructuradas, por ejemplo empaquetaduras tejidas o empaquetaduras de chapa. Los materiales utilizados pueden ser metal, plástico, vidrio y cerámica.

5 La temperatura del absorbente en la etapa de absorción generalmente es de aproximadamente 30 °C a 100 °C, y cuando se usa una columna, por ejemplo, es de 30 °C a 70 °C en la parte superior de la columna y de 50 °C a 100 °C en la parte inferior de la columna.

10 El proceso de la invención puede comprender una o más, especialmente dos, etapas de absorción sucesivas. La absorción se puede realizar en una pluralidad de etapas de componentes sucesivos, en cuyo caso el gas crudo que comprende los constituyentes de gas ácido se pone en contacto con una subcorriente del absorbente en cada una de las etapas de componentes. El absorbente con el que se pone en contacto el gas crudo puede estar ya parcialmente cargado con gases ácidos, lo que significa que puede ser, por ejemplo, un absorbente que se ha reciclado de una etapa de absorción aguas abajo a la primera etapa de absorción, o ser absorbente parcialmente regenerado. Con respecto al rendimiento 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 WO00100271.

15 El experto en la materia puede lograr un alto nivel de eliminación de sulfuro de hidrógeno con una selectividad definida variando las condiciones en la etapa de absorción, tales como, más en particular, la relación corriente absorbente/fluido, la altura de la columna del absorbedor, el tipo de componentes internos que promueven el contacto en el absorbedor, tales como empaquetaduras aleatorias, bandejas o empaquetaduras estructuradas, y/o la carga residual del absorbente regenerado.

20 Dado que el CO₂ se absorbe más lentamente que el H₂S, en un tiempo de residencia más largo se absorbe más CO₂ que en un tiempo de residencia más corto. Por lo tanto, una columna más alta produce una absorción menos selectiva. Las bandejas o empaquetaduras estructuradas con una retención de líquido relativamente alta también dan lugar a una absorción menos selectiva. La energía de calentamiento introducida en la regeneración se puede utilizar para ajustar la carga residual del absorbente regenerado. Una carga residual más baja de absorbente regenerado da lugar a una mejor absorción.

25 El proceso comprende preferiblemente una etapa de regeneración en la que se regenera el absorbente cargado de CO₂ y H₂S. En la etapa de regeneración, se liberan CO₂ y H₂S y, opcionalmente, otros constituyentes gaseosos ácidos del absorbente cargado de CO₂ y H₂S para obtener un absorbente regenerado. Preferiblemente, el absorbente regenerado se recicla posteriormente a la etapa de absorción. En general, la etapa de regeneración comprende al menos una de las medidas de calentamiento, descompresión y arrastre con un fluido inerte.

30 La etapa de regeneración comprende preferiblemente calentar el absorbente cargado con los constituyentes gaseosos ácidos, por ejemplo, mediante una caldera, un evaporador de circulación natural, un evaporador de circulación forzada o un evaporador instantáneo de circulación forzada. Los gases ácidos absorbidos se eliminan mediante el vapor obtenido al calentar la solución. En lugar de vapor, también es posible utilizar un fluido inerte como el nitrógeno. La presión absoluta en el desorbedor normalmente es de 0,1 a 3,5 bar (10-350 kPa), preferiblemente de 1,0 a 2,5 bar (100-250 kPa). La temperatura normalmente es de 50 °C a 170 °C, preferiblemente de 80 °C a 130 °C, con la temperatura que naturalmente depende de la presión.

35 La etapa de regeneración puede comprender alternativa o adicionalmente una descompresión. Esto incluye al menos una descompresión del absorbente cargado desde una presión alta como existe en la conducción de la etapa de absorción a una presión más baja. La descompresión se puede realizar, por ejemplo, mediante 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.

Los componentes ácidos del gas se pueden liberar en la etapa de regeneración, por ejemplo, en una columna de descompresión, por ejemplo, un recipiente de evaporación instantáneo instalado vertical u horizontalmente, o una columna en contracorriente con internos.

45 La columna de regeneración también puede ser una columna con empaquetaduras aleatorias, con empaquetaduras estructuradas o con bandejas. La columna de regeneración, en la parte inferior, tiene un calentador, por ejemplo un evaporador de circulación forzada con 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 arrastrado se condensan en un condensador y se reciclan a la columna.

50 Es posible conectar una pluralidad de columnas de descompresión en serie, en las que la regeneración se efectúa a diferentes presiones. Por ejemplo, la regeneración se puede efectuar en una columna de descompresión preliminar a una presión alta, habitualmente alrededor de 1,5 bar (150 kPa) por encima de la presión parcial de los constituyentes del gas ácido en la etapa de absorción, y en una columna de descompresión principal a baja presión, por ejemplo 1 a 2 bar absolutos (100-200 kPa). 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.

La invención se ilustra en detalle mediante los dibujos adjuntos y los ejemplos que siguen.

La Figura 1 es un diagrama esquemático de una planta adecuada para realizar el proceso de la invención.

5 La Figura 2 es un gráfico de la selectividad del H₂S sobre el CO₂ en función de la carga de gas ácido con diferentes soluciones acuosas de amina y una concentración de amina del 36 % en peso.

La Figura 3 es un gráfico de la absorción de CO₂ y H₂S en función del tiempo de tratamiento mediante soluciones de amina acuosas.

10 La Figura 4 es un gráfico de la selectividad del H₂S sobre el CO₂ en función de la carga de gas ácido con diferentes soluciones acuosas de amina, y una concentración de amina de 2,17 M.

La Figura 5 es un gráfico de la absorción de CO₂ y H₂S en función del tiempo de tratamiento mediante soluciones de amina acuosas.

15 De acuerdo con la Figura 1, a través de la entrada Z, un gas adecuadamente pretratado que comprende sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono se pone en contacto en contracorriente, en un absorbente A1, con absorbente regenerado que se introduce a través de la línea absorbente 1.01. El absorbente elimina el sulfuro de hidrógeno y el dióxido de carbono del gas por absorción; esto proporciona un gas limpio empobrecido en sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono a través de la línea de gas de escape 1.02.

20 A través de la línea absorbente 1.03, el intercambiador de calor 1.04 en el que el absorbente cargado de CO₂ y H₂S se calienta con el calor del absorbente regenerado conducido a través de la línea absorbente 1.05, y la línea absorbente 1.06, se introduce el absorbente cargado de CO₂ y H₂S a la columna de desorción D y se regenera.

Entre el absorbente A1 y el intercambiador de calor 1.04, se pueden proporcionar uno o más recipientes instantáneos (no se muestran en la Figura 1), en el que el absorbente cargado de CO₂ y H₂S se descomprime a, por ejemplo, 3 a 15 bar (300-1500 kPa).

25 Desde la parte inferior de la columna de desorción D, el absorbente se conduce a la caldera 1.07, donde se calienta. El vapor que surge se recicla a la columna de desorción D, mientras que el absorbente regenerado se retroalimenta al absorbente A1 a través de la línea absorbente 1.05, el intercambiador de calor 1.04 en el que el absorbente regenerado calienta el absorbente cargado de CO₂ y H₂S y al mismo tiempo se enfría a sí mismo, la línea absorbente 1.08, el refrigerador 1.09 y la línea absorbente 1.01. En lugar de la caldera mostrada, también es posible utilizar otros tipos de intercambiadores de calor para la introducción de energía, como un evaporador de circulación natural, un evaporador de circulación forzada o un evaporador instantáneo de circulación forzada. En el caso de estos tipos de evaporadores, una corriente de fase mixta de absorbente regenerado y vapor se devuelve al fondo de la columna de desorción D, donde tiene lugar la separación de fases entre el vapor y el absorbente. El absorbente regenerado al intercambiador de calor 1.04 se extrae de la corriente de circulación del fondo de la columna de desorción D al evaporador o se conduce a través de una línea separada directamente desde el fondo de la columna de desorción D al intercambiador de calor 1.04.

35 El gas que contiene CO₂ y H₂S liberado en la columna de desorción D sale de la columna de desorción D a través de la línea de gas de escape 1.10. Se conduce a un condensador con separación de fases integrada 1.11, donde se separa del vapor absorbente arrastrado. En esta y todas las demás plantas adecuadas para la realización del proceso de la invención, la condensación y la separación de fases también pueden estar presentes por separado una respecto a las otras. Posteriormente, el condensado se conduce a través de la línea absorbente 1.12 a la región superior de la columna de desorción D, y se descarga un gas que contiene CO₂ y H₂S a través de la línea de gas de 1.13.

La invención se ilustra en detalle mediante los ejemplos que siguen.

Se utilizaron las siguientes abreviaturas:

45 MDEA: metildietanolamina
 TBAEE: terc-butilamina etoxietanol
 M3ETB: metoxietoxietoxietil-terc-butilamina
 TBAEEM: terc-butilaminoetoxietilmorfolina
 TBAEM: terc-butilaminoetilmorfolina
 50 Bis-MOE: bis (2-morfolinoetil) éter

Ejemplo de producción 1: Preparación de terc-butilaminoetilmorfolina

Se conectaron en serie dos reactores metálicos calentados con aceite que tenían una longitud de 100 cm cada uno y un diámetro interno de 12 mm. Cada uno de los reactores se cargó con 90 ml (122 g) de un catalizador de aminación (que contiene Ni, Co, Cu, Sn sobre Al_2O_3 obtenido de acuerdo con el documento WPO 2011/067199, ejemplo 5).
5 Posteriormente, el catalizador se activó haciendo pasar 10 NI/h de H_2 a 260 °C y presión ambiente.

Se pasó una mezcla de morfolina y 2-(2-terc-butilaminoetoxi) etanol (relación molar 2:1) sobre el catalizador a una temperatura de 170 °C a 195 °C y una presión de 70 bar (7000 kPa) junto con hidrógeno (10 NI/h). La velocidad espacial horaria en peso del 2-(2-terc-butilaminoetoxi) etanol se fijó en 0,2 kg/(l·h). El resultado de la reacción se analizó mediante cromatografía de gases (columna: 30 m Rtx-5 Amine de Restek, diámetro interno: 0,32 mm, df: 1,5
10 μm , programa de temperatura de 60 °C a 280 °C en etapas de 4 °C/min). Los siguientes valores de análisis se presentan en porcentaje de área de CG.

El análisis por CG mostró una conversión del 73-98 % en base al 2-(2-terc-butilaminoetoxi) etanol utilizado, y se obtuvo terc-butilaminoetoxietilmorfolina (TBAEEM) con una selectividad del 17-21 %. El producto crudo se purificó por destilación. Después de la eliminación del exceso de morfolina a 80 °C y 1 mbar (100 Pa), se aisló el producto
15 objetivo a una temperatura de destilación de 64 °C a 1 mbar (100 Pa) con una pureza >97 %.

Ejemplo de producción de referencia 2: Preparación de terc-butilaminoetilmorfolina

Se cargó un reactor de vidrio calentado con aceite que tenía una longitud de 0,9 m y un diámetro interno de 28 mm con 250 ml de anillos de malla V2A (diámetro 5 mm), por encima de 200 ml de un catalizador de cobre (soporte: alúmina) y finalmente 550 ml de anillos de malla V2A (diámetro 5 mm).

Posteriormente, el catalizador se activó de la siguiente manera: durante un período de 2 h, a 160 °C, se pasó una mezcla de gases compuesta por H_2 (5 % en volumen) y N_2 (95 % en volumen) sobre el catalizador a 100 l/h. A continuación, el catalizador se mantuvo a una temperatura de 180 °C durante 2 h más. Posteriormente, a 200 °C durante un período de 1 h, se pasó una mezcla de gases constituida por H_2 (10 % en volumen) y N_2 (90 % en volumen) sobre el catalizador, a continuación, a 200 °C durante un período de 30 min, una mezcla de gases
20 constituida por H_2 (30 % en volumen) y N_2 (70 % en volumen) y finalmente, a 200 °C durante un período de 1 h, H_2 .

La temperatura del baño de aceite se fijó entre 180 °C y 200 °C. Se pasaron 65-130 g/h de una mezcla de terc-butilamina (TBA) y N-(2-hidroxietil)-morfolina (relación molar de 4:1) sobre el catalizador a 200 °C junto con hidrógeno (80 l/h). El resultado de la reacción se condensó mediante un condensador de bobina con camisa y se analizó mediante cromatografía de gases (columna: 30 m DB1 de Agilent, diámetro interno: 0,25 mm, df: 1,0 μm ,
30 programa de temperatura de 80 °C a 280 °C en etapas de 10 °C/min). Los siguientes valores de análisis se presentan en porcentaje de área de CG.

El análisis por CG mostró una conversión del 80 % en base a la N-(2-hidroxietil)-morfolina utilizada, y se obtuvo 2-metil-N-(2-morfolinoetil)-propano-2-amina con una selectividad del 90 %. El producto crudo se purificó por destilación. Después de la eliminación del exceso de terc-butilamina a presión estándar, el producto objetivo se aisló
35 a una temperatura de fondo de 115 °C y una temperatura de destilación de 104 °C a 10 mbar (1000 Pa) con una pureza de >99,7 %.

Ejemplo 1: Estudios de selectividad

Se utilizaron los siguientes métodos experimentales y analíticos en los estudios de selectividad. La unidad de absorción del proceso (UAP) es un sistema semicontinuo que comprende un saturador de agua, un autoclave agitado al que se puede introducir gas en modo de flujo ascendente y un condensador. El autoclave está equipado con un manómetro y un termopar tipo J. Se acopla un disco de ruptura de seguridad al cabezal del autoclave. Se utiliza un calentador de fibra cerámica de alta potencia para suministrar calor al autoclave. Los flujos de gas están regulados por controladores de flujo másico Brooks y la temperatura del condensador se mantiene mediante un enfriador.
40

Se utiliza un programa LabVIEW personalizado para controlar el funcionamiento de la UAP y adquirir datos experimentales (temperatura, presión, velocidad del agitador, pH, caudal de gas y concentración de gases de escape).
45

Los experimentos descritos a continuación se realizaron haciendo fluir la mezcla de gas ácido de prueba a través del autoclave en el que se cargó previamente la solución de amina. La mezcla de gas ácido se introdujo al fondo del reactor sin pasar por el saturador de agua. Los gases que salían del autoclave se transfirieron a través del condensador (mantenido a 10 °C) para eliminar cualquier líquido arrastrado. Una corriente de deslizamiento del gas de escape que sale del condensador se canalizó a una micrón-GC (Inficon) para su análisis mientras el flujo de gas
50

principal pasaba a través de un depurador. Después de alcanzar la ruptura, se utilizó nitrógeno para purgar el sistema.

5 La composición de los gases de escape se midió utilizando una micro CG personalizada. La micro CG está configurada como un analizador de gas de refinería e incluye cuatro columnas (Mole Sieve, PLOT U, OV-1, PLOT Q) y cuatro detectores TCD. Se inyectó una corriente de deslizamiento del gas de escape en la micro CG aproximadamente cada 2 minutos. Se utilizó una pequeña bomba de vacío interna para transferir la muestra a la micro CG. La velocidad de bombeo nominal era de ~20 ml/min para lograr 10 veces el volumen de descargas de línea entre el soporte de muestra y la micro CG. El gas real inyectado en la micro CG fue aproximadamente 1 µl. La columna PLOT U se usó para separar e identificar H₂S y CO₂, y la micro TCD se usó para cuantificar el H₂S y el CO₂.
10

En el Ejemplo 1, se analizaron soluciones acuosas de amina a una concentración del 36 % en peso de amina. Las condiciones de prueba para el Ejemplo 1 fueron las siguientes: composición de la alimentación de gas: 10 % en moles de CO₂, 1 % en moles de H₂S, el resto de N₂; caudal de gas: 154 sccm; temperatura: 40,8 °C, presión: 1 bar (100 kPa); volumen: 15 ml; velocidad de agitación: 200 rpm.

15 La Figura 2 es un gráfico de la selectividad del H₂S sobre el CO₂ como una función de la carga de gas ácido con diferentes soluciones acuosas de amina. La Figura 3 es un gráfico de la absorción de CO₂ y H₂S en función del tiempo de tratamiento mediante soluciones de amina acuosas.

20 Las siguientes conclusiones son evidentes a partir de los datos representados en las Figuras 2 y 3. La capacidad de TBAEEM para eliminar selectivamente el H₂S es más alta que MDEA, TBAEE y M3ETB. La mayor selectividad del H₂S obtenida por TBAEEM se debe a una mayor absorción de H₂S en comparación con las otras aminas estéricamente impedidas, TBAEE y M3ETB. M3ETB y TBAEEM tienen una captación de CO₂ similar.

Ejemplo 2

25 En este ejemplo, se analizaron soluciones acuosas de amina a una concentración molar de amina 2,17 M. Las condiciones de prueba para el Ejemplo 2 fueron las siguientes: composición de la alimentación de gas: 10 % en moles de CO₂, 1 % en moles de H₂S, el resto de N₂; caudal de gas: 154 sccm; temperatura: 40,8 °C, presión: 1 bar (100 kPa); volumen: 15 ml; velocidad de agitación: 200 rpm.

La Figura 4 es un gráfico de la selectividad del H₂S sobre el CO₂ como una función de la carga de gas ácido con diferentes soluciones acuosas de amina. La Figura 5 es un gráfico de la absorción de CO₂ y H₂S en función del tiempo de tratamiento mediante soluciones acuosas de amina.

30 Las siguientes conclusiones son evidentes a partir de los datos representados de las Figuras 4 y 5. TBAEEM proporciona una selectividad aún mayor hacia el H₂S en comparación con TBAEE, MDEA y M3ETB hasta 0,34 mol/mol de amina. De manera similar a M3ETB, la selectividad y la capacidad disminuyen a medida que aumenta la carga cuando se usa esta solución más concentrada: 2,17 M frente a 1,50 M.

Ejemplo 3: Volatilidad relativa

35 Se midió la volatilidad de M3ETB, TBAEEM y TBAEE para soluciones acuosas al 30 % en peso.

40 Un condensador de vidrio, que se hizo funcionar a 5 °C, se acopló a una probeta de vidrio con una camisa termostatzada. La probeta de vidrio se termostatzó a 50 °C y en cada caso se introdujeron 200 ml del absorbente. Durante una duración experimental de 8 h, se pasaron 30 NI/h de N₂ a través del absorbente a presión ambiente. Posteriormente, el condensado obtenido en el condensador de vidrio se separó y se analizó su composición mediante análisis CG y titulación Karl-Fischer.

Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Solución	Cantidad de condensado [g]	Agua [g/100g]	Amina [g/100 g]
30 % de M3ETB *	30,1	99,2	0,7
30 % de TBAEE *	30	99,3	0,7
30 % de MDEA *	27,1	99,4	0,7

(continuación)

Solución	Cantidad de condensado [g]	Agua [g/100g]	Amina [g/100 g]
30 % de TBAEEM	30,5	99,6	0,2
* ejemplo comparativo			

A partir de los datos anteriores, es evidente que la volatilidad de TBAEEM es significativamente menor en comparación con TBAEE y M3ETB.

5 Ejemplo 4: Prueba de espuma

10 Todas las pruebas de espuma se llevan a cabo a 25 °C. Se vertieron 150 ml de una solución de amina acuosa al 30 % en peso en una probeta de vidrio graduada de 500 ml. A continuación, se insertó en la solución una piedra difusora esférica con un tamaño de poro definido. Se burbujeó un flujo constante de nitrógeno de 60 NI/h a través de la piedra difusora en la solución. Después de 5 minutos, se retiró la piedra difusora de la probeta. Se registró el tiempo total de descomposición (tiempo de colapso) de la espuma. Los experimentos se realizaron por triplicado, los tiempos medios de colapso correspondientes se dan en la tabla siguiente.

	TBAEE	TBAEEM	TBAEM
tiempo de colapso [seg]	32	23	23

15 Las soluciones que tienen un colapso inferior a 30 segundos se pueden considerar como soluciones que tienen una baja tendencia a la formación de espuma. Las soluciones con un tiempo de colapso >30 segundos tienen una fuerte tendencia a la formación de espuma. Puede verse que TBAEEM y TBAEM tienen una tendencia a la formación de espuma significativamente menor en comparación con el ejemplo de referencia.

Ejemplo 5: Capacidad de carga de gas ácido

Se midieron las capacidades de carga ácida de M3ETB, TBAEEM, TBAEM, TBAEE, MDEA y Bis-MOE para soluciones acuosas al 30 % en peso.

20 Un condensador de vidrio, que se hizo funcionar a 5 °C, se acopló a una probeta de vidrio con una camisa termostatizada. Esto evitó la distorsión de los resultados de la prueba por evaporación parcial del absorbente. La probeta de vidrio se cargó inicialmente con aproximadamente 100 ml de absorbente sin carga (30 % en peso de amina en agua). Para determinar la capacidad de absorción, a presión ambiente y 40 °C, se pasaron 8 NI/h de CO₂ o H₂S a través del líquido de absorción a través de una frita durante un período de aproximadamente 4 h. 25 Posteriormente, se determinó la carga de CO₂ o H₂S de la siguiente manera:

30 La determinación de H₂S se efectuó por titulación con solución de nitrato de plata. Para ello, la muestra a analizar se pesó en una solución acuosa junto con aproximadamente el 2 % en peso de acetato de sodio y aproximadamente el 3 % en peso de amoníaco. Posteriormente, se determinó el contenido de H₂S mediante una titulación potenciométrica del punto de inflexión mediante nitrato de plata. En el punto de inflexión, el H₂S está totalmente unido como Ag₂S. El contenido de CO₂ se determinó como carbono inorgánico total (TOC-V Series Shimadzu).

La solución cargada se sometió a arrastre calentando un aparato idéntico ajustado a 80 °C, introduciendo el absorbente cargado y eliminándolo por medio de una corriente de N₂ (8 NI/h). Después de 60 min, se tomó una muestra y se determinó la carga de CO₂ o H₂S del absorbente como se describe anteriormente.

35 La diferencia en la carga al final del experimento de carga y la carga al final del experimento de arrastre da la capacidad cíclica respectiva.

Los resultados experimentales se resumen en la siguiente tabla:

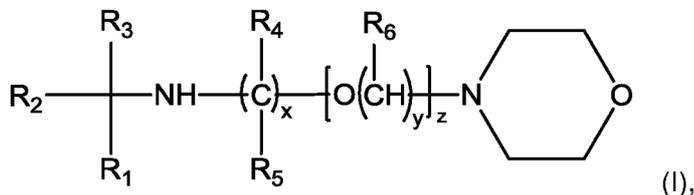
Ciclo	Absorbente	Carga de CO ₂ después de la carga (mol _{CO2} /mol _{amina})	Carga de CO ₂ después de la extracción (mol _{CO2} /mol _{amina})	Capacidad cíclica (mol _{CO2} /mol _{amina})
1	30 % en peso de MDEA	0,77	0,05	0,72
2	30 % en peso TBAEE	0,97	0,24	0,73
3	30 % en peso M3ETB	0,97	0,17	0,80
4	30 % en peso TBAEEM	1,04	0,01	1,03
5	30 % en peso TBAEM	0,93	0,03	0,90
6	30 % en peso Bis-MOE	0,25	0,02	0,23

Ciclo	Absorbente	Carga de H ₂ S después de la carga (mol _{H2S} /mol _{amina})	Carga de H ₂ S después de la extracción (mol _{H2S} /mol _{amina})	Capacidad cíclica (mol _{H2S} /mol _{amina})
7	30 % en peso TBAEEM	1,04	0,03	1,01
8	30 % en peso Bis-MOE	0,26	0,01	0,25

5 Se puede observar que TBAEEM tiene una mayor capacidad cíclica para CO₂ en comparación con las aminas de referencia MDEA, TBAEE, TBAEM, M3ETB y Bis-MOE. Además, se puede ver que TBAEEM tiene una mayor capacidad cíclica para H₂S en comparación con Bis-MOE

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para eliminar gases ácidos de una corriente de fluidos, en el que la corriente de fluidos se pone en contacto con un absorbente que comprende una solución de un compuesto de fórmula general (I).



- 5 en la que R₁ y R₂ son independientemente alquilo C₁-C₄; R₃ se selecciona entre hidrógeno y alquilo C₁-C₄, R₄, R₅ y R₆ se seleccionan independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁-C₄; x e y son números enteros de 2 a 4 y z es un número entero de 1 a 3;
para obtener una corriente de fluido tratada y un absorbente cargado.
- 10 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto de fórmula general (I) se selecciona entre N-[2-(2-terc-butilaminoetoxi) etil]-morfolina y N-[2-(3-terc-butilaminopropoxi) etil]-morfolina.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el absorbente es una solución acuosa.
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el absorbente comprende un ácido.
5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el absorbente comprende un disolvente orgánico.
- 15 6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el disolvente orgánico se selecciona entre alcoholes C₄-₁₀, cetonas, ésteres, lactonas, amidas, lactamas, sulfonas, sulfóxidos, glicoles, polialquilenglicoles, di- o mono (alquiléter C₁₋₄) glicoles, di- o mono (alquiléter C₁₋₄) polialquilenglicoles, ureas cíclicas, tioalcanoles y sus mezclas.
7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el disolvente orgánico se selecciona entre sulfonas, glicoles y polialquilenglicoles.
- 20 8. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el absorbente comprende una amina terciaria o una amina con impedimento estérico severo distinta de un compuesto de fórmula general (I).
9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la amina terciaria es metildietanolamina y la amina con impedimento estérico severo es terc-butilamina etoxietanol.
- 25 10. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 para la eliminación selectiva de sulfuro de hidrógeno de una corriente de fluidos que comprende dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno.
11. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el absorbente cargado se regenera mediante al menos una de las medidas de calentamiento, descompresión y arrastre con un fluido inerte.
10. El uso de un absorbente como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 para eliminar gases ácidos de una corriente de fluidos.
- 30 13. El uso de acuerdo con la reivindicación 12 para la eliminación selectiva de sulfuro de hidrógeno de una corriente de fluidos que comprende dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno.

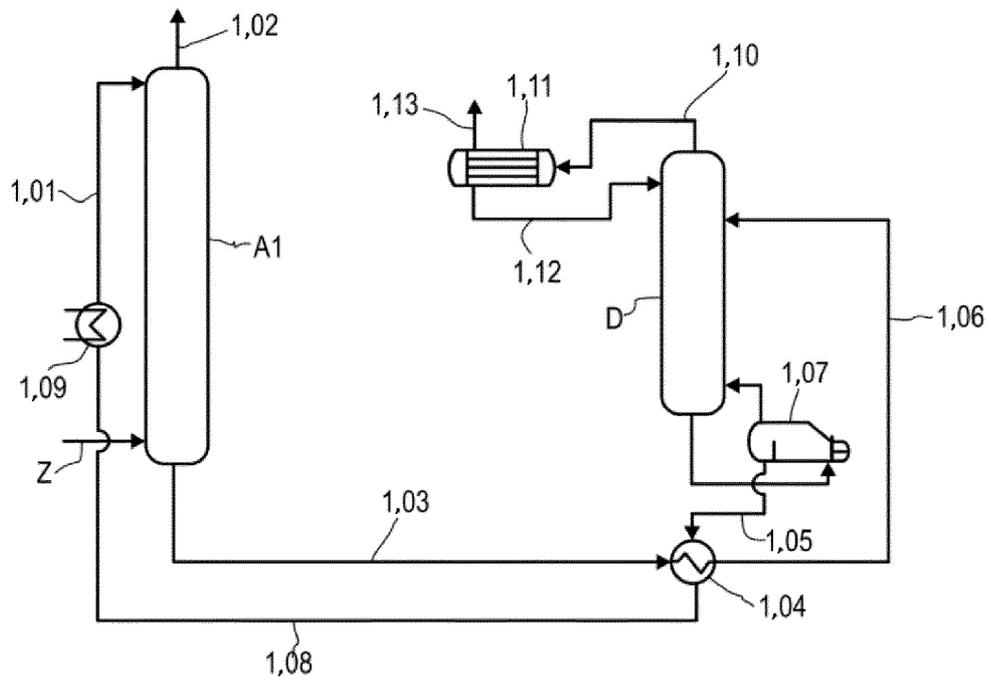


Fig. 1

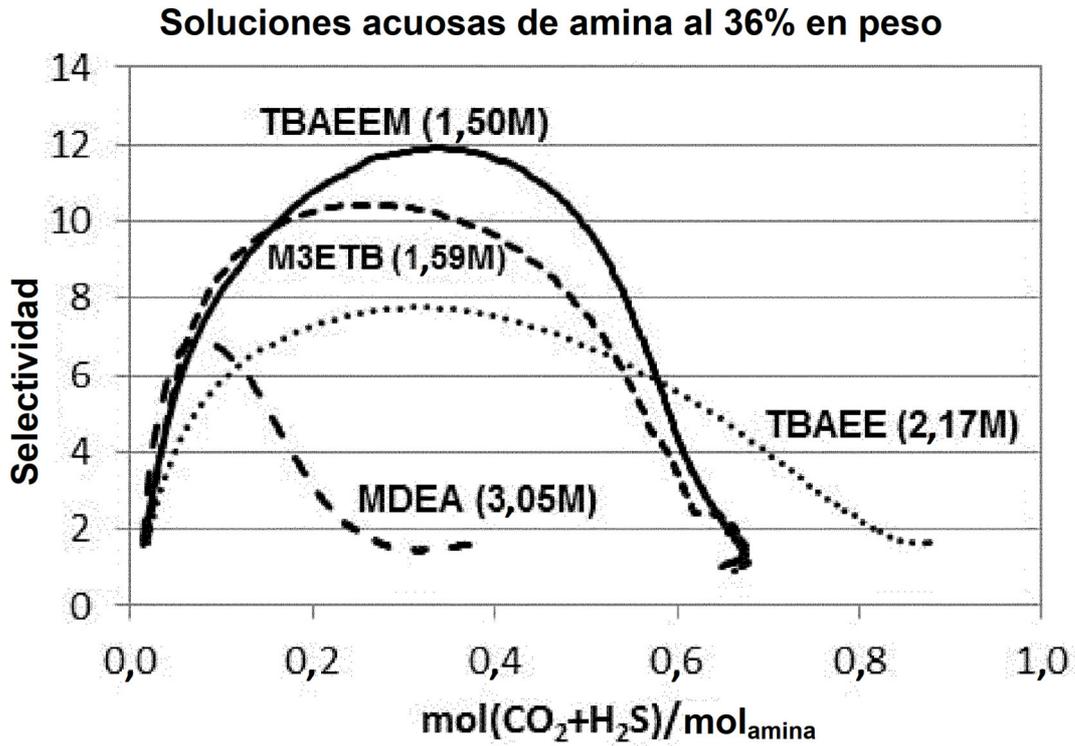


Fig. 2

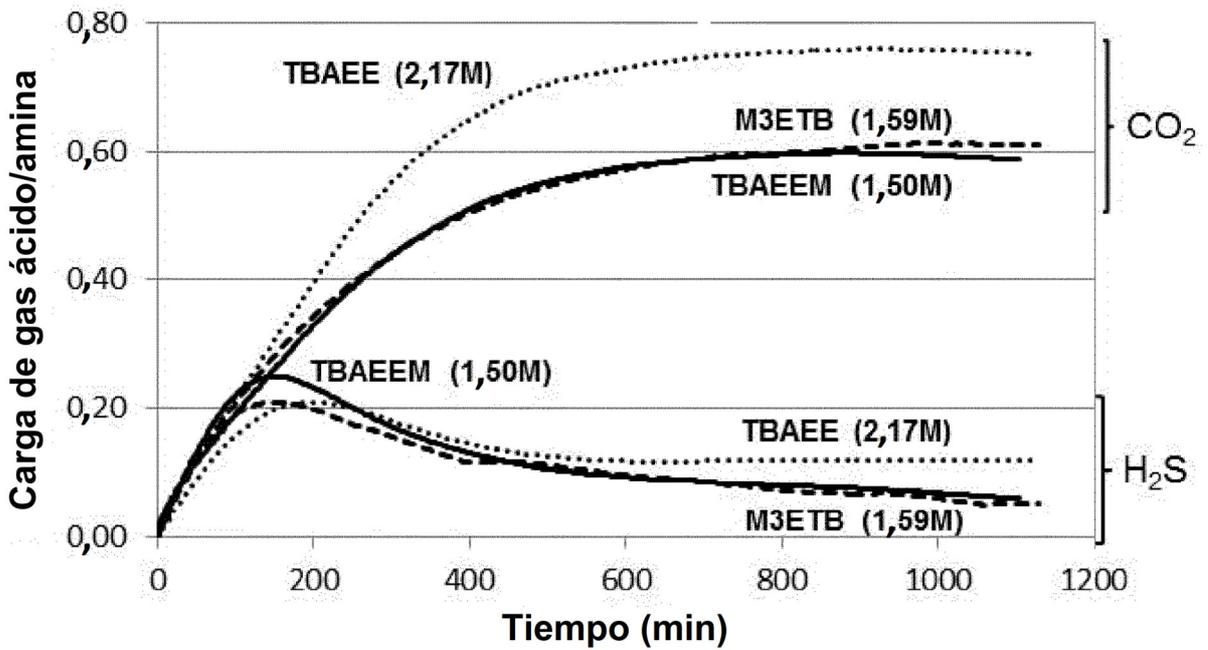


Fig. 3

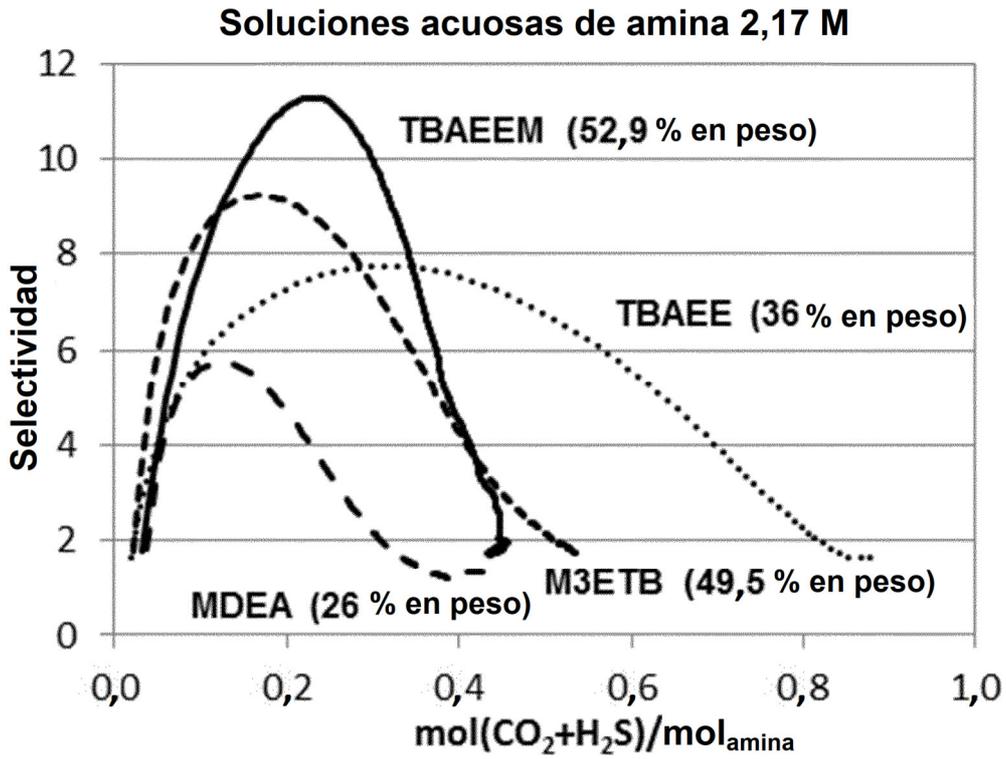


Fig. 4

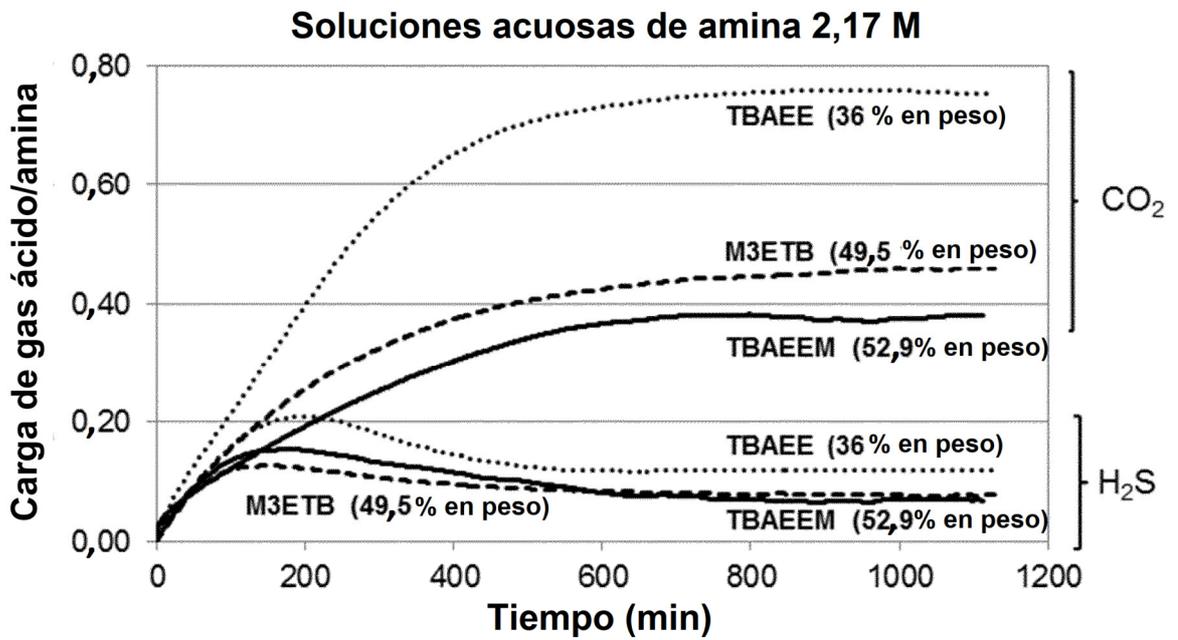


Fig. 5