

ABSORBENTE PARA LA REMOCIÓN SELECTIVA DE SULFURO DE HIDRÓGENO

Descripción

La presente invención se refiere a un absorbente para remover gases ácidos de corrientes de fluido, en especial para la remoción selectiva de sulfuro de hidrógeno y a un proceso para remover gases ácidos de una corriente de fluido, en especial para la remoción selectiva de sulfuro de hidrógeno sobre dióxido de carbono.

La remoción de gases ácidos, por ejemplo, CO_2 , H_2S , SO_2 , CS_2 , HCN , COS o mercaptanos, de corrientes de fluido tales como gas natural, gas de refinería o gas de síntesis es importante por varias razones. El contenido de compuestos de azufre en gas natural debe reducirse directamente en la fuente de gas natural por medio de medidas de tratamiento apropiadas, ya que los compuestos de azufre forman ácidos que tienen una acción corrosiva en el agua arrastrada con frecuencia por el gas natural. Para el transporte del gas natural en un tubo o su ulterior procesamiento en una planta de licuefacción de gas natural (LNG), por lo tanto, se han de observar límites dados para las impurezas que contienen azufre. Además, numerosos compuestos de azufre tienen mal olor y son tóxicos, incluso en bajas concentraciones.

El dióxido de carbono se debe remover del gas natural entre otras sustancias, porque a una alta concentración de CO_2 en caso de usarse como gas de tubería o gas de venta reduce el valor calorífico del gas. Más aún, el CO_2 junto con la humedad, que se arrastra con frecuencia en las corrientes de fluido, puede conducir a la corrosión en tubos y válvulas. Por el contrario, una concentración demasiado baja de CO_2 , también es indeseable, ya que como resultado el valor calorífico del gas puede ser demasiado alto. Normalmente, las concentraciones de CO_2 para el gas de tubería o gas de venta están entre el 1,5% y el 3,5% en volumen.

Los gases ácidos se remueven usando operaciones de depuración con soluciones acuosas de bases inorgánicas u orgánicas. Cuando los gases ácidos se disuelven en el absorbente, se forman iones con las bases. El medio de absorción se puede regenerar por descompresión hasta una presión menor y/o por destilación, en cuyo caso las especies iónicas reaccionan en reversa para formar gases ácidos y/o se destilan por medio de vapor. Después del proceso de regeneración, se puede reutilizar el absorbente.

Un proceso en el que se remueven muy sustancialmente todos los gases ácidos, en especial CO_2 y H_2S , se menciona como "absorción total". En casos

particulares, por el contrario, puede ser deseable absorber preferentemente H_2S sobre CO_2 , por ejemplo, a fin de obtener una relación de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ optimizada en el valor calorífico para una planta de Claus corriente abajo. En este caso, se hace referencia a la "depuración selectiva". Una relación de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ desfavorable puede alterar el rendimiento y la eficacia de la planta de Claus por formación de COS/CS_2 y la coquización del catalizador de Claus o por un valor calorífico demasiado bajo.

Las aminas secundarias muy estéricamente impedidas, tales como 2-(2-ter-butilaminoetoxi)etanol y las aminas terciarias, tales como metildietanolamina (MDEA), exhiben una selectividad cinética por H_2S sobre CO_2 . Estas aminas no reaccionan directamente con CO_2 ; en vez de ello, CO_2 se hace reaccionar en una reacción lenta con la amina y con agua para dar bicarbonato – por el contrario, H_2S reacciona de inmediato en soluciones acuosas de amina. Por lo tanto, esas aminas son especialmente apropiadas para la remoción selectiva de H_2S de mezclas gaseosas que comprenden CO_2 y H_2S .

La remoción selectiva de sulfuro de hidrógeno se emplea frecuentemente en el caso de corrientes de fluido con bajas presiones gaseosas parciales, por ejemplo, en gas de cola o en el caso de enriquecimiento de gas ácido (AGE), por ejemplo, para el enriquecimiento de H_2S antes del proceso de Claus.

Por ejemplo, el documento US 4.471.138 mostró que las aminas secundarias estéricamente muy impedidas tales como 2-(2-ter-butilaminoetoxi)etanol, incluso en combinación con otras aminas tales como metildietanolamina, tienen una selectividad por H_2S mucho mayor que la metildietanolamina. Este efecto se confirmó, entre otros, por Lu et al. en *Separation and Purification Technology*, 2006, 52, 209-217. El documento EP 0 084 943 revela el uso de alcanolaminas secundarias y terciarias estéricamente muy impedidas en soluciones de absorción para la remoción selectiva de sulfuro de hidrógeno sobre dióxido de carbono de corrientes gaseosas.

El documento EP 134 948 describe un absorbente que comprende un material alcalino y un ácido que tiene un pK_A de 6 o menos. Los ácidos preferidos son ácido fosfórico, ácido fórmico o ácido clorhídrico. Se dice que la adición de ácido en especial hace más eficaz la destilación de gases ácidos que comprenden H_2S .

El documento US 4.618.481 revela la remoción de sulfuro de hidrógeno de corrientes de fluido con una solución de absorción que comprende una amina estéricamente muy impedida y una sal de amina. El documento US 4.892.674 revela la remoción de sulfuro de hidrógeno de corrientes de fluido con una solución de absorción que comprende una amina y una sal de amino estéricamente muy impedida

y/o un aminoácido estéricamente impedido. Una enseñanza del documento, con referencia a la Fig. 3, es que la selectividad por H_2S de MDEA se puede incrementar por la adición de sulfato de 2-(2-ter-butilaminoetoxi)etanol.

Mandal et al. (en *Separation and Purification Technology*, 2004, 35, 191-202) describen la remoción selectiva de H_2S de fluidos que contienen nitrógeno mediante el uso de absorbentes que comprenden 2-amino-2-metilpropanol (2-AMP) o MDEA. Se halló que MDEA tiene una mayor selectividad por H_2S que 2-AMP.

En el caso del tratamiento de gas natural para gas de tubería también, puede ser deseable la remoción selectiva de H_2S sobre CO_2 . La etapa de absorción en el tratamiento de gas natural se lleva a cabo normalmente a altas presiones de aproximadamente 20 a 130 bar (absolutas). En general, las presiones de gas ácido parciales de distinta altura están presentes en comparación, por ejemplo, con el tratamiento de gas de cola o gasificación de carbón, a saber, por ejemplo, al menos 0,2 bar para H_2S y al menos 1 bar para CO_2 .

Un ejemplo de uso dentro de este intervalo de presión se revela en el documento US 4.101.633, en donde se describe un proceso para remover dióxido de carbono de mezclas gaseosas. Se usa un absorbente que comprende al menos el 50% de una alcanolamina estéricamente impedida y al menos el 10% de un aminoalcohol terciario. El documento US 4.094.957 revela un ejemplo de uso dentro de este intervalo de presión, en donde se describe un proceso para remover dióxido de carbono de una mezcla gaseosa. Se usa un absorbente que comprende una sal o hidróxido de metal alcalino básico, al menos una amina estéricamente impedida y un aminoácido C_{4-8} .

En muchos casos, el objeto del tratamiento de gas natural es la remoción simultánea de H_2S y CO_2 , en donde se han de observar límites dados de H_2S , pero es innecesaria la remoción completa de CO_2 . La especificación típica de gas de tubería requiere la remoción de gas ácido a aproximadamente el 1,5% al 3,5% en volumen de CO_2 y menos de 4 ppmv de H_2S . En estos casos, es indeseable la selectividad máxima de H_2S .

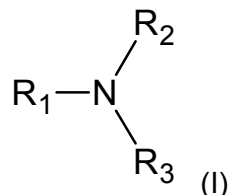
El documento US 2013/0243676 describe un proceso para la absorción de H_2S y CO_2 de una mezcla gaseosa con un absorbente que comprende un alcohol trietilenglicol de eteramina estéricamente muy impedido o sus derivados y una amina líquida.

Es un objeto de la invención especificar un absorbente y un proceso para la remoción de sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono, en donde la energía de

regeneración del absorbente está en un mínimo.

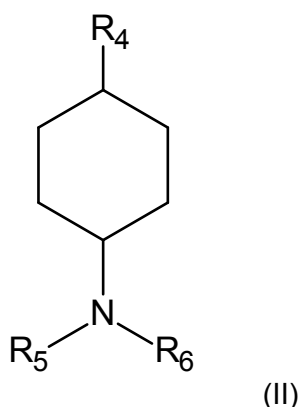
El objeto se logra por medio de un absorbente para la remoción selectiva de sulfuro de hidrógeno de una corriente de fluido que comprende una solución acuosa que comprende:

- a) una amina terciaria de la fórmula general (I)



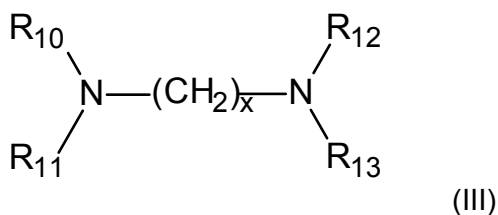
en donde R_1 es un hidroxialquilo C_{2-4} y R_2 y R_3 se seleccionan cada uno, de modo independiente, de alquilo C_{1-3} e hidroxialquilo C_{2-4} ;

- b) un promotor amínico de pH, en donde el promotor amínico de pH se selecciona de compuestos de la fórmula general (II)



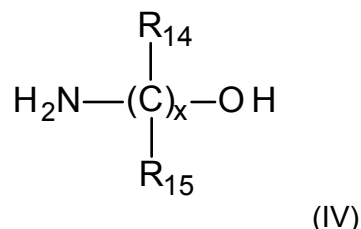
en donde R_4 se selecciona de hidrógeno; OR_7 en donde R_7 se selecciona de hidrógeno y alquilo C_{1-4} ; y NR_8R_9 en donde R_8 y R_9 se seleccionan cada uno, de modo independiente, de alquilo C_{1-5} e hidroxialquilo C_{2-5} o R_8 es hidrógeno y R_9 se selecciona de alquilo C_{1-5} e hidroxialquilo C_{2-5} ; R_5 y R_6 se seleccionan cada uno, de modo independiente, de alquilo C_{1-5} e hidroxialquilo C_{2-5} o R_5 es hidrógeno y R_6 se selecciona de alquilo C_{1-5} e hidroxialquilo C_{2-5} ;

de la fórmula general (III)

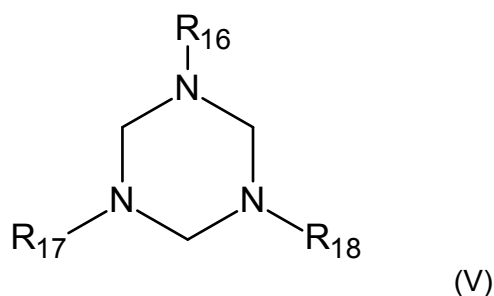


en donde R_{10} , R_{11} , R_{12} y R_{13} se seleccionan cada uno, de modo independiente,

de alquilo C₁₋₅, aminoalquilo C₁₋₅, hidroxialquilo C₂₋₅ y (dialquilamino C₁₋₄)-alquilo C₁₋₅; y x es un número entero de 2 a 4;
de la fórmula general (IV)



en donde R₁₄ y R₁₅ se seleccionan cada uno, de modo independiente, de hidrógeno, alquilo C₁₋₄ e hidroxialquilo C₁₋₄, siempre que los radicales R₁₄ y R₁₅ en el átomo de carbono unido directamente con el átomo de nitrógeno sean alquilo C₁₋₄ o hidroxialquilo C₁₋₄; y x es un número entero de 2 a 4;
y de la fórmula general (V)



en donde R₁₆, R₁₇ y R₁₈ se seleccionan cada uno, de modo independiente, de alquilo C₁₋₅, aminoalquilo C₁₋₅, hidroxialquilo C₂₋₅ y (dialquilamino C₁₋₄)-alquilo C₁₋₅;

- c) un ácido que tiene un pK_A de menos de 6 en tal cantidad que el pH de la solución acuosa medido a 120 °C sea de 7,9 a menos de 8,8.

Los equilibrios de protonación se forman entre el ácido y las aminas de acuerdo con a) y/o b). La posición de los equilibrios depende de la temperatura y el equilibrio se desplaza a mayores temperaturas hacia el ion oxonio libre y/o la sal de amina que tiene la menor entalpía de protonación. Las aminas de acuerdo con b) exhiben una dependencia de la temperatura particularmente marcada del equilibrio de protonación. El resultado de ello es que, a temperaturas relativamente menores que las existentes en la etapa de absorción, el mayor pH promueve una eficaz absorción de gases ácidos, mientras que, a temperaturas relativamente mayores que las existentes en la etapa de desorción, el menor pH soporta la liberación de los gases ácidos absorbidos.

Una medida que se puede usar para la dependencia de la temperatura del

equilibrio de protonación es la diferencia ΔpK_A (120-50 °C) entre el pK_A del promotor del pH medido a 120 °C y el pK_A del promotor del pH medido a 50 °C. Se espera que una elevada diferencia en los valores de ΔpK_A del promotor del pH b) entre la temperatura de absorción y desorción junto con el ajuste del pH de acuerdo con c) causará una menor energía de regeneración.

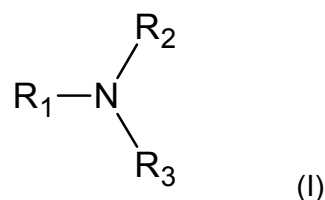
En general, la concentración total de a) y b) en la solución acuosa es del 10% al 60% en peso, con preferencia, del 20% al 50% en peso, con mayor preferencia, del 30% al 50% en peso.

La relación molar de b) a a) está en el intervalo de 0,05 a 1,0, con preferencia, de 0,1 a 0,9.

La solución acuosa comprende un ácido c) que tiene un pK_A de menos de 6 en tal cantidad que el pH de la solución acuosa medido a 120 °C sea de 7,9 a menos de 8,8, con preferencia, de 8,0 a menos de 8,8, con mayor preferencia, 8,0 a menos de 8,5, con máxima preferencia, 8,0 a menos de 8,2.

Se halló que el absorbente se somete a límites de estabilidad dentro de los límites antes definidos de la composición. Mayores cantidades de ácido que las especificadas o una mayor relación molar de b) a a) conducen a un deterioro de la estabilidad y degradación acelerada del absorbente a temperatura elevada.

El absorbente de la invención comprende, como componente a), al menos una amina terciaria de la fórmula (I)



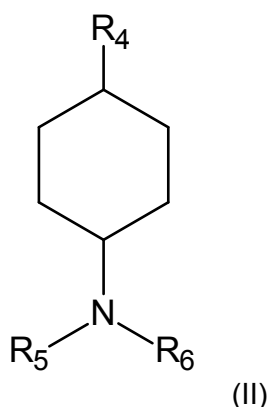
en donde R_1 es un hidroxialquilo C_{2-4} y R_2 y R_3 se seleccionan cada uno, de modo independiente, de alquilo C_{1-3} e hidroxialquilo C_{2-4} . Se entiende que una “amina terciaria” significa compuestos que tienen al menos un grupo amino terciario. La amina terciaria comprende con preferencia exclusivamente grupos amino terciarios, lo que significa que no comprende ningún grupo amino primario o secundario junto con al menos un grupo amino terciario. La amina terciaria es, con preferencia, una monoamina. La amina terciaria con preferencia no tiene ningún grupo ácido tal como, en particular, los grupos de ácido fosfónico, ácido sulfónico y/o ácido carboxílico.

Las aminas apropiadas a) incluyen en especial alcanolaminas terciarias tales como bis(2-hidroxietil)metilamina (metildietanolamina, MDEA), tris(2-hidroxietil)amina (trietanolamina, TEA), tributanolamina, 2-dietilaminoetanol (dietiletanolamina, DEEA),

2-dimetilaminoetanol (dimetiletanolamina, DMEA), 3-dimetilamino-1-propanol (N,N-dimetilpropanolamina), 3-dietilamino-1-propanol, 2-diisopropilaminoetanol (DIEA), N,N-bis(2-hidroxipropil)metilamina (metildiisopropanolamina, MDIPA); y mezclas de ellos.

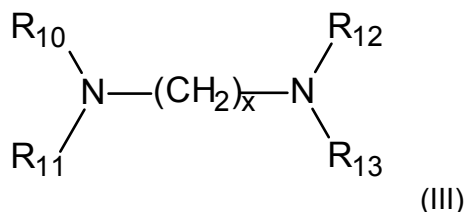
Se da particular preferencia a la metildietanolamina (MDEA).

El promotor amínico del pH b) se selecciona de compuestos de la fórmula general (II)



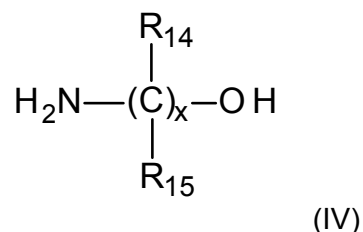
en donde R_4 se selecciona de hidrógeno; OR_7 en donde R_7 se selecciona de hidrógeno y alquilo C_{1-4} ; y NR_8R_9 en donde R_8 y R_9 se seleccionan cada uno, de modo independiente, de alquilo C_{1-5} e hidroxialquilo C_{2-5} o R_8 es hidrógeno y R_9 se selecciona de alquilo C_{1-5} e hidroxialquilo C_{2-5} ; R_5 y R_6 se seleccionan cada uno, de modo independiente, de alquilo C_{1-5} e hidroxialquilo C_{2-5} o R_5 es hidrógeno y R_6 se selecciona de alquilo C_{1-5} e hidroxialquilo C_{2-5} .

Los compuestos de la fórmula general (II) son, por ejemplo, ciclohexil-N,N-dimetilamina y 1,4-bis(dimetilamino)ciclohexano; de la fórmula general (III)



en donde R_{10} , R_{11} , R_{12} y R_{13} se seleccionan cada uno, de modo independiente, de alquilo C_{1-5} , aminoalquilo C_{1-5} , hidroxialquilo C_{2-5} y (dialquilamino C_{1-4})-alquilo C_{1-5} ; y x es un número entero de 2 a 4.

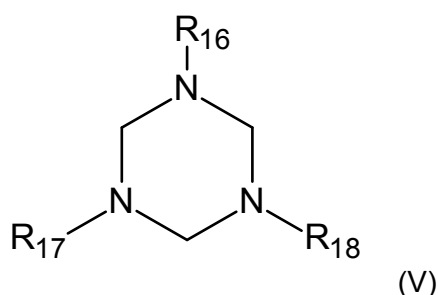
Un compuesto de la fórmula general (III) es, por ejemplo, hidroxietilbis(dimetilaminopropil)amina; de la fórmula general (IV)



en donde R_{14} y R_{15} se seleccionan cada uno, de modo independiente, de hidrógeno, alquilo C_{1-4} e hidroxialquilo C_{1-4} , siempre que los radicales R_{14} y R_{15} en el átomo de carbono unido directamente con el átomo de nitrógeno sean alquilo C_{1-4} o hidroxialquilo C_{1-4} ; y x es un número entero de 2 a 4.

Un compuesto de la fórmula general (IV) es, por ejemplo, 2-amino-2-metilpropanol (2-AMP);

y de la fórmula general (V)



en donde R_{16} , R_{17} y R_{18} se seleccionan cada uno, de modo independiente, de alquilo C_{1-5} , aminoalquilo C_{1-5} , hidroxialquilo C_{2-5} y (dialquilamino C_{1-4})-alquilo C_{1-5} .

Un compuesto de la fórmula general (V) es, por ejemplo, N,N,N',N',N'',N''-hexametil-1,3,5-triazina-1,3,5(2H,4H,6H)-tripropanamina.

Con preferencia, el promotor del pH b) se selecciona de compuestos de la fórmula general (II), compuestos de la fórmula general (III) y compuestos de la fórmula general (V), con mayor preferencia, de compuestos de la fórmula general (II) y compuestos de la fórmula general (III). Con máxima preferencia, el promotor del pH b) se selecciona de compuestos de la fórmula (II), en especial de compuestos que tienen exclusivamente grupos amino terciarios, por ejemplo, ciclohexil-N,N-dimetilamina y 1,4-bis(dimetilamino)ciclohexano. Se prefiere más la ciclohexil-N,N-dimetilamina.

La diferencia ΔpK_A (120-50 °C) entre el pK_A del promotor del pH medido a 120 °C y el pK_A del promotor del pH medido a 50 °C es, con preferencia, de al menos 1,50. En el caso de aminas con más de un estado de disociación, esta condición se considera cumplida cuando al menos un estado de disociación tiene este valor para ΔpK_A (120-50 °C).

Los valores pK_A se determinan apropiadamente en solución acuosa con una concentración de amina de 0,01 mol/kg a la temperatura dada determinando el pH al momento de la semiequivalencia del estado de disociación tenido en cuenta por medio de la adición de ácido clorhídrico (primer estado de disociación 0,005 mol/kg; segundo estado de disociación: 0,015 mol/kg; tercer estado de disociación: 0,025 mol/kg). La medición se lleva a cabo usando un recipiente en camisa cerrado con termostato, en donde el líquido se cubrió con nitrógeno. Se usó el electrodo de pH Hamilton Polylyte Plus 120, que se calibró con soluciones tamponantes de pH 7 y pH 12.

El valor de ΔpK_A (120-50 °C) depende de la estructura del promotor amínico del pH. El impedimento estérico de al menos un grupo amino y/o la presencia de dos o más átomos de nitrógeno por molécula del promotor del pH favorecen a altos valores de ΔpK_A (120-50 °C).

Se entiende que un grupo amino primario estéricamente impedido es la presencia de al menos un átomo de carbono terciario directamente adyacente al átomo de nitrógeno del grupo amino. Un grupo amino secundario estéricamente impedido se entiende como la presencia de al menos un átomo de carbono secundario o terciario directamente adyacente al átomo de nitrógeno del grupo amino. Los promotores amínicos de pH de b) también comprenden compuestos que se mencionan en el arte previo como aminas altamente estéricamente impedidas y tienen un parámetro estérico (constante de Taft) E_s de más de 1,75.

Se entiende un átomo de carbono secundario como un átomo de carbono que, además del enlace con la posición estéricamente impedida, tiene dos enlaces de carbono-carbono. Un átomo de carbono terciario se entiende como un átomo de carbono que, además del enlace con la posición estéricamente impedida, tiene tres enlaces de carbono-carbono.

La tabla de abajo da los valores de pK_A de aminas ilustrativas a 50 °C y 120 °C y la respectiva diferencia ΔpK_A (120-50 °C).

Amina	Estado de disociación	pK_A (50 °C)	pK_A (120 °C)	ΔpK_A (120-50 °C)
Ciclohexil-N,N-dimetilamina	pK_{A1}	10,01	8,00	1,99
1,4-Bis(dimetilamino)ciclohexano	pK_{A1}	9,80	8,17	1,63
	pK_{A2}	8,01	6,67	1,34
Hidroxietilbis-(dimetilaminopropil)amina	pK_{A1}	10,14	8,63	1,51
	pK_{A2}	10,13	8,62	1,51
	pK_{A3}	10,12	8,69	1,43
N,N,N',N',N'',N''-Hexametil-1,3,5-triazina-1,3,5(2H,4H,6H)-tripropanamina**	pK_{A1}	11,37	9,78	1,59
	pK_{A2}	11,23	9,35	1,88
	pK_{A3}	10,45	7,97	2,48
Metildietanolamina (MDEA)*	pK_{A1}	8,12	6,94	1,18

*compuesto comparativo

**solamente los primeros tres estados de disociación determinados

El absorbente de la invención comprende al menos un ácido que tiene un pK_A a 20 °C de menos de 6, en especial menos de 5. En el caso de los ácidos que tienen más de una etapa de disociación y conforme a ello, más de un pK_A , este requerimiento se cumple cuando uno de los valores de pK_A está dentro del intervalo especificado. El ácido se selecciona apropiadamente de ácidos próticos (ácidos de Brønsted).

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

Los ácidos adecuados son, por ejemplo,

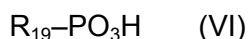
ácidos minerales tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido amidosulfúrico, ácido fosfórico, ésteres parciales de ácido fosfórico, por ejemplo, mono y dialquilfosfatos y mono y diarilfosfatos tales como fosfato de tridecilo, fosfato de dibutilo, fosfato de difenilo y fosfato de bis(2- etilhexilo); ácido bórico;

ácidos carboxílicos, por ejemplo ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados tal 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 neodecanoico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido araquídico, ácido behénico; ácidos policarboxílicos alifáticos saturados tal como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico; ácidos mono y policarboxílicos cicloalifáticos tales como el ácido ciclohexancarboxílico, ácido hexahidroftálico, ácido tetrahidroftálico, ácidos resínicos, ácidos nafténicos; ácidos hidroxicarboxílicos alifáticos tal como ácido glicólico, ácido láctico, ácido mandélico, ácido hidroxibutírico, ácido tartárico, ácido málico, ácido cítrico; ácidos carboxílicos alifáticos halogenados tal como ácido tricloroacético o ácido 2-cloropropiónico; ácidos mono y policarboxílicos aromáticos tal como ácido benzoico, ácido salicílico, ácido gálico, ácidos toluicos isómeros de posición, ácidos metoxibenzoicos, ácidos clorobenzoico, ácidos nitrobenzoicos, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico; mezclas de ácidos carboxílicos técnicos, por ejemplo, ácidos versáticos;

ácidos sulfónicos tal como ácido metilsulfónico, ácido butilsulfónico, ácido 3-hidroxipropilsulfónico, ácido sulfoacético, ácido bencensulfónico, ácido p-

toluensulfónico, ácido p-xilensulfónico, ácido 4-dodecylbencensulfónico, ácido 1-naftalensulfónico, ácido dinonilnaftalensulfónico y ácido dinonilnaftalendisulfónico, ácido trifluorometil o nonafluoro-n-butilsulfónico, ácido canforsulfónico, ácido 2-(4-(2-hidroxietil)-1-piperazinil)etansulfónico (HEPES);

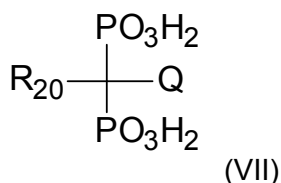
ácidos fosfónicos orgánicos, por ejemplo, ácidos fosfónicos de la fórmula (VI)



en donde R_{19} es alquilo C_{1-18} opcionalmente sustituido con hasta cuatro sustituyentes seleccionados de modo independiente de carboxilo, carboxamido, hidroxilo y amino.

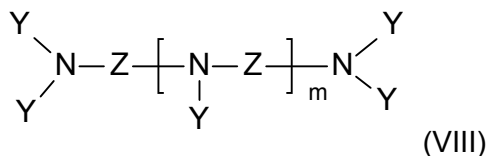
Estos incluyen ácidos alquilsfosfónicos tal como ácido metilfosfónico, ácido propilfosfónico, ácido 2-metilpropilfosfónico, ácido t-butilfosfónico, ácido n-butilfosfónico, ácido 2,3-dimetilbutilfosfónico, ácido octilfosfónico; ácidos hidroxialquilsfosfónicos tal como ácido hidroximetilfosfónico, ácido 1-hidroxietilfosfónico, ácido 2-hidroxietilfosfónico; ácidos arilsfosfónicos tal como ácido fenilfosfónico, ácido tolilfosfónico, ácido xililfosfónico, ácidos aminoalquilsfosfónicos, tales 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 amidoalquilsfosfónicos tal como ácido 3-hidroximetilamino-3-oxopropilfosfónico; y ácidos fosfonocarboxílicos tal como ácido 2-hidroxifosfonoacético y ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico;

ácidos fosfónicos de la fórmula (VII)

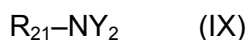


en donde R_{20} es H o alquilo C_{1-6} , Q es H, OH o NY_2 e Y es H o $CH_2PO_3H_2$, tal como ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico;

ácidos fosfónicos de la fórmula (VIII)



en donde Z es alquileo C₂₋₆, cicloalcanodiilo, fenileno, o alquileo C₂₋₆ interrumpido por cicloalcanodiilo o fenileno, Y es CH₂PO₃H₂ y m es 0 a 4, tal como ácido etilendiamintetra(metilenfosfónico), ácido dietilentriaminpenta(metilenfosfónico) y ácido bis(hexametilen)triaminpenta(metilenfosfónico);
ácidos fosfónicos de la fórmula (IX)



en donde R₂₁ es alquilo C₁₋₆, hidroxialquilo C₂₋₆ o Y, e Y es CH₂PO₃H₂, tal como ácido nitrilotris(metilenfosfónico) y ácido 2-hidroxiethyliminobis(metilenfosfónico);

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

Los α-aminoácidos que tienen grupos amino terciarios o grupos amino que tiene al menos un átomo de carbono secundario o terciario inmediatamente adyacente al grupo amino, tales como N,N-dimetilglicina (ácido dimetilaminoacético), N,N-dietilglicina, alanina (ácido 2-aminopropiónico), N-metilalanina (ácido 2-(metilamino)propiónico), N,N-dimetilalanina, N-etilalanina, 2-metilalanina (ácido 2-aminoisobutírico), leucina (ácido 2-amino-4-metilpentan-1-oico), N-metilleucina, 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 pirrolidin-2-carboxílico), N-metilprolina, N-metilserina, N,N-dimetilserina, ácido 2-(metilamino)isobutírico, ácido piperidin-2-carboxílico, ácido N-metilpiperidin-2-carboxílico,

Los β-aminoácidos que tienen grupos amino terciarios que tienen al menos un átomo de carbono secundario o terciario inmediatamente adyacente al grupo amino, tal 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, tal 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, tal como ácido N-metilpiperidin-4-carboxílico.

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

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 metansulfónico, ácido p-toluensulfónico y 2-(4-(2-hidroxietil)-1-piperazinil)etansulfónico (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 etilendiaminatetra(metilenfosfónico), ácido dietilentriaminapenta(metilenfosfónico), ácido bis(hexametilen)triaminepenta(metilenfosfónico) (HDTMP) y ácido nitrilotris(metilenfosfónico), entre los cuales se prefiere particularmente el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico.

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 N,N-dimetilglicina y N-metilalanina.

Con más preferencia, el ácido es un ácido inorgánico.

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

Con preferencia, el absorbente no comprende ninguna amina primaria estéricamente no impedida o amina secundaria estéricamente no impedida. Los compuestos de este tipo actúan como fuertes activadores de absorción de CO₂. Como resultado, la selectividad de H₂S del absorbente se puede perder.

Una amina primaria estéricamente no impedida se entiende como compuestos que tienen grupos amino primarios a los que se unen solamente átomos de hidrógeno o átomos de carbono primarios o secundarios. Una amina secundaria estéricamente no impedida se entiende como compuestos que tienen grupos amino secundarios a los que se unen solamente átomos de hidrógeno o átomos de carbono primarios.

La invención también se refiere a un proceso para remover gases ácidos de una corriente de fluido, en donde la corriente de fluido se pone en contacto con el absorbente definido con anterioridad.

En general, el absorbente cargado se regenera mediante

a) calentamiento,

- b) descompresión,
 - c) destilación con un fluido inerte
- o una combinación de dos o todas estas medidas.

El proceso de la invención es apropiado para el tratamiento de todos los tipos de fluidos. Los fluidos son en primer lugar gases tales como gas natural, gas de síntesis, gas de horno de coquización, gas de craqueo, gas de gasificación de carbón, gas de ciclo, gases de vertedero y gases de combustión y, en segundo lugar, fluidos que son esencialmente no miscibles con el absorbente, tales como LPG (gas de petróleo licuado) o NGL (líquidos de gas natural). El proceso de acuerdo con la invención es particularmente apropiado para el tratamiento de corrientes de fluido hidrocarbonáceas. Los hidrocarburos presentes son, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos tales como hidrocarburos C₁-C₄ tales como metano, hidrocarburos insaturados tales como etileno o propileno o hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno o xileno.

El absorbente o proceso de acuerdo con la invención es apropiado para la remoción de CO₂ y H₂S. Así como dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno, es posible que otros gases ácidos estén presentes en la corriente de fluido, tales como COS y mercaptanos. Además, también es posible remover SO₃, SO₂, CS₂ y HCN.

El proceso de la invención es apropiado para la remoción selectiva de sulfuro de hidrógeno sobre CO₂. En el presente contexto, "selectividad por sulfuro de hidrógeno" se entiende como el valor del siguiente cociente:

$$\frac{\frac{y(\text{H}_2\text{S})_{\text{alim}} - y(\text{H}_2\text{S})_{\text{trat}}}{y(\text{H}_2\text{S})_{\text{alim}}}}{\frac{y(\text{CO}_2)_{\text{alim}} - y(\text{CO}_2)_{\text{trat}}}{y(\text{CO}_2)_{\text{alim}}}}$$

en donde $y(\text{H}_2\text{S})_{\text{alim}}$ es la proporción molar (mol/mol) de H₂S en el fluido de partida, $y(\text{H}_2\text{S})_{\text{trat}}$ es la proporción molar en el fluido tratado, $y(\text{CO}_2)_{\text{alim}}$ es la proporción molar de CO₂ en el fluido de partida e $y(\text{CO}_2)_{\text{trat}}$ es la proporción molar de CO₂ en el fluido tratado. La selectividad por sulfuro de hidrógeno es con preferencia de 1 a 8.

En formas de realización preferidas, la corriente de fluido es una corriente de fluido que comprende hidrocarburos, en especial una corriente de gas natural. Con mayor preferencia, la corriente de fluido comprende más del 1,0% en volumen de hidrocarburos, con mayor preferencia aún, más del 5,0% en volumen de hidrocarburos, con máxima preferencia, más del 15% en volumen de hidrocarburos.

La presión parcial de sulfuro de hidrógeno en la corriente de fluido es normalmente de al menos 2,5 mbar. En formas de realización preferidas, está presente una presión parcial de sulfuro de hidrógeno de al menos 0,1 bar, en especial de al menos 1 bar y una presión parcial de dióxido de carbono de al menos 0,2 bar, en especial al menos 1 bar, está presente en la corriente de fluido. Las presiones parciales establecidas se basan en la corriente de fluido en el primer contacto con el absorbente en la etapa de absorción.

En formas de realización preferidas, una presión total de al menos 3,0 bar, con mayor preferencia, de al menos 5,0 bar, con mayor preferencia aún, de al menos 20 bar, está presente en la corriente de fluido. En formas de realización preferidas, una presión total de a lo sumo 180 bar está presente en la corriente de fluido. La presión total se basa en la corriente de fluido en el primer contacto con el absorbente en la etapa de absorción.

En el proceso de acuerdo con la invención, la corriente de fluido entra en contacto con el absorbente en una etapa de absorción en un absorbedor, como resultado de lo cual se depuran el dióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno al menos parcialmente. Esto proporciona una corriente de fluido agotada de CO_2 y H_2S y un absorbente cargado con CO_2 y H_2S .

El absorbente usado es un aparato de depuración que se utiliza en procesos habituales de depuración de gases. Los aparatos de depuración apropiados son, por ejemplo, columnas que tienen empaquetamientos aleatorios, que tienen empaquetamientos estructurados y que tienen bandejas, contactores de membrana, depuradores de flujo radial, depuradores de chorro, depuradores Venturi y depuradores de pulverización rotativa, con preferencia columnas que tienen empaquetamientos estructurados, que tienen empaquetamientos aleatorios y que tienen bandejas, con mayor preferencia, columnas que tienen bandejas y que tienen empaquetamientos aleatorios. La corriente de fluido se trata, con preferencia, con el absorbente en una columna en contracorriente. El fluido se alimenta, en general, en la región inferior y el absorbente en la región superior de la columna. En las columnas de bandejas están instaladas bandejas tamizadoras, bandejas con tapa de burbujas o bandejas de válvula, sobre las que fluye el líquido. Las columnas que tienen empaquetamientos aleatorios se pueden llenar con diferentes cuerpos conformados. El calor y la transferencia de masa se mejoran con el incremento en el área superficial causada por los cuerpos conformados, que usualmente tienen un tamaño de aprox. 25 a 80 mm. Los ejemplos conocidos son el anillo Raschig (un cilindro hueco), anillo Pall,

anillo Hiflow, montura Intalox, y similares. Los empaquetamientos aleatorios se pueden introducir en la columna en una manera ordenada o incluso aleatoria (como un lecho). Los posibles materiales incluyen vidrio, cerámico, metal y plástico. Los empaquetamientos estructurados son un ulterior desarrollo de empaquetamientos aleatorios ordenados. Tienen una estructura regular. Como resultado, en el caso de los empaquetamientos estructurados, es posible reducir las caídas de presión en el flujo de gas. Hay varios diseños de empaquetamientos estructurados, por ejemplo, empaquetamientos tejidos o empaquetamientos de láminas de metal. Los materiales usados pueden ser metal, plástico, vidrio y cerámica.

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

El proceso de acuerdo con la invención puede comprender una o más, en especial dos etapas de absorción sucesivas. La absorción se puede llevar a cabo en una pluralidad de etapas sucesivas de componentes, en cuyo caso el gas crudo que comprende los constituyentes de gas ácido entra en contacto con una subcorriente del absorbente en cada una de las etapas de componentes. El absorbente con el que entra en contacto con el gas crudo se puede cargar ya parcialmente con gases ácidos, lo que significa que, por ejemplo, puede ser un absorbente que se recicló de una etapa corriente debajo de absorción en la primera etapa de absorción o puede ser un absorbente parcialmente regenerado. Con respecto al rendimiento de la absorción de dos etapas, se hace referencia a las publicaciones EP 0 159 495, EP 0 190 434, EP 0 359 991 y WO 00100271.

Los expertos en la técnica pueden lograr un alto nivel de remoción de sulfuro de hidrógeno con una selectividad definida al variar las condiciones en la etapa de absorción, tales como, más en particular, la relación de absorbente/corriente de fluido, la altura de la columna del absorbedor, el tipo de piezas internas promotoras del contacto en el absorbedor, tales como empaquetamientos aleatorios, bandejas o empaquetamientos estructurados, y/o la carga residual del absorbente regenerado.

Una relación baja de absorbente/corriente de fluido conduce a una selectividad elevada; una mayor relación de absorbente/corriente de fluido conduce a una absorción menos selectiva. dado que el CO_2 se absorbe más lentamente que el H_2S , se absorbe más CO_2 en un tiempo de residencia más largo que en un tiempo de residencia más corto. Por lo tanto, una columna más alta produce una absorción

menos selectiva. Asimismo, las bandejas o los empaquetamientos estructurados con un mantenimiento de líquido relativamente alto conducen a una absorción menos selectiva. La energía de calentamiento introducida en la regeneración se puede usar para ajustar la carga residual del absorbente regenerado. Una menor carga residual de absorbente regenerado conduce a una mayor absorción.

Con preferencia, el proceso comprende una etapa de regeneración en donde se regenera el absorbente cargado con CO_2 y H_2S . En la etapa de regeneración, se liberan CO_2 y H_2S y opcionalmente otros constituyentes de gases ácidos del absorbente cargado con CO_2 y H_2S para obtener un absorbente regenerado. Con preferencia, el absorbente regenerado se recicla posteriormente en la etapa de absorción. En general, la etapa de regeneración comprende al menos una de las medidas de calentamiento, descompresión y destilación con un fluido inerte.

La etapa de regeneración comprende preferentemente el calentamiento del absorbente cargado con los constituyentes de gases ácidos, por ejemplo, por medio de una caldera, un evaporador de circulación natural, un evaporador de circulación forzada o un evaporador rápido de circulación forzada. Los gases ácidos absorbidos se destilan por medio del vapor obtenido por medio del calentamiento de la solución. En vez de vapor, también es posible usar un fluido inerte como nitrógeno. La presión absoluta en el desorbedor es normalmente de 0,1 a 3,5 bar, con preferencia de 1,0 a 2,5 bar. La temperatura es normalmente de 50 °C a 170 °C, con preferencia de 80 °C a 130 °C, dependiendo la temperatura, por supuesto, de la presión.

La etapa de regeneración puede comprender alternativa o adicionalmente una descompresión. Esto incluye al menos una descompresión del absorbente cargado de una alta presión cuando existe en la conducción de la etapa de absorción a una menor presión. La descompresión se puede llevar a cabo, por ejemplo, por medio de una válvula 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 constituyentes de gases ácidos se pueden liberar en la etapa de regeneración, por ejemplo, en una columna de descompresión, por ejemplo, un recipiente flash instalado vertical u horizontalmente o una columna de contracorriente con piezas internas.

La columna de regeneración puede ser también una columna que tiene empaquetamientos aleatorios, que tiene empaquetamientos estructurados o que tiene bandejas. La columna de regeneración, en la parte inferior, tiene un calentador, por

ejemplo, un evaporador de circulación forzada con una bomba de circulación. En la parte superior, la columna de regeneración tiene una salida para los gases ácidos liberados. Los vapores del medio de absorción arrastrados se condensan en un condensador y se hacen recircular en la columna.

Es posible conectar una pluralidad de columnas de descompresión en serie, en donde la regeneración se lleva a cabo a diferentes presiones. Por ejemplo, la regeneración se puede llevar a cabo en una columna de descompresión preliminar a una presión elevada normalmente de aprox. 1,5 bar por encima de la presión parcial de los constituyentes de gases ácidos en la etapa de absorción y en una columna de descompresión principal a una baja presión, por ejemplo, 1 a 2 bar absolutos. La regeneración con dos o más etapas de descompresión se describe en las publicaciones US 4.537.753, US 4.553.984, EP 0 159 495, EP 0 202 600, EP 0 190 434 y EP 0 121 109.

Debido a la coincidencia óptima del contenido de los componentes de amina y del ácido, el absorbente de la invención tiene una alta capacidad de carga con gases ácidos que también se pueden volver a desorber de modo simple. De este modo, es posible reducir significativamente el consumo de energía y la circulación del solvente en el proceso de acuerdo con la invención.

Para un requerimiento mínimo de energía en la regeneración del absorbente, es ventajoso cuando hay una diferencia máxima entre el pH a la temperatura de absorción y el pH a la temperatura de la desorción, ya que esto facilita la separación de los gases ácidos del absorbente.

La invención se ilustra en detalle por medio de la figura anexa y los ejemplos siguientes.

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

De acuerdo con la Fig. 1, a través de la entrada Z, un gas apropiadamente pretratado que comprende sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono entra en contacto en contracorriente, en un absorbedor A1, con un absorbente regenerado que se alimenta a través de la línea de absorbente 1.01. El absorbente remueve sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono del gas por absorción; esto da como resultado un gas limpio agotado de sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono a través de la línea de gas de escape 1.02.

A través de la línea de absorbente 1.03, el intercambiador de calor 1.04, en donde se calienta el absorbente cargado con CO_2 y H_2S , se calienta con el calor del

absorbente regenerado conducido a través de la línea de absorbente 1.05 y la línea de absorbente 1.06, el absorbente cargado de CO_2 y H_2S se alimenta en la columna de desorción D y se regenera.

Entre el absorbedor A1 y el intercambiador de calor 1.04, se puede proporcionar un recipiente flash (no proporcionados en la Fig. 1), en donde el absorbente cargado con CO_2 y H_2S se descomprime, por ejemplo, a 3 a 15 bar.

De la parte inferior de la columna de desorción D, el absorbente se conduce a la caldera 1.07, en donde se calienta. El vapor que principalmente contiene agua se recicla en la columna de desorción D, mientras que el absorbente regenerado se vuelve a alimentar en el absorbedor A1 a través de la línea de absorbente 1.05, el intercambiador de calor 1.04 en donde el absorbente regenerado calienta el absorbente cargado con CO_2 y H_2S y, al mismo tiempo, se enfría en sí mismo, la línea de absorbente 1.08, el enfriador 1.09 y la línea de absorbente 1.01. En vez de la caldera mostrada, también es posible usar otros tipos de intercambiadores de calor para generar el vapor de destilación, tales como un evaporador de circulación natural, evaporador de circulación forzada o evaporador flash de circulación forzada. En el caso de estos tipos de evaporador, se regresa una corriente de fase mixta de absorbente regenerado y el vapor de destilación a la parte inferior de la columna de desorción D, en donde tiene lugar la separación de fases entre el vapor y el absorbente. El absorbente regenerado en el intercambiador de calor 1.04 se extrae de la corriente de circulación desde la parte inferior de la columna de desorción D al evaporador o se puede conducir por medio de una línea separada directamente de la parte inferior de la columna de desorción D al intercambiador de calor 1.04.

El gas que contiene CO_2 y H_2S liberado en la columna de desorción D abandona la columna de desorción D por medio de la línea de gas de escape 1.10. Se conduce a un condensador con separación de fases integradas 1.11, en donde se separa del vapor de absorbente arrastrado. En esta y todas las demás plantas apropiadas para la realización del proceso de acuerdo con la invención, la condensación y la separación de fases también pueden estar presentes separadas entre sí. Posteriormente, un líquido que consiste principalmente en agua se lleva a cabo a través de la línea de absorbente 1.12 en la región superior de la columna de desorción D y un gas que contiene CO_2 y H_2S se descarga a través de la línea de gas 1.13.

EJEMPLOS

En los ejemplos, se usan las siguientes abreviaturas:

MDEA: metildietanolamina

HMTATPA: N,N,N',N',N'',N''-hexametil-1,3,5-triazina-1,3,5(2H,4H,6H)tripropanamina

TBAEE: 2-(2-(ter-butilamino)etoxi)etanol

Ejemplo de referencia

En este ejemplo, se examinó la correlación entre el valor de pH(50 °C)–pH(120 °C) y la energía de regeneración requerida para varios absorbentes.

Se determinó la dependencia de la temperatura del pH de las soluciones acuosas de amina o soluciones de amina parcialmente neutralizadas dentro del intervalo de temperatura de 50 °C a 120 °C. Se usó el electrodo de pH Hamilton PolyLite Plus 120, que se calibra con soluciones tamponantes de pH 7 y pH 12. Se usó un aparato a presión con recubrimiento de nitrógeno, en donde el pH se puede medir hasta 120 °C.

La tabla que sigue informa el pH (50 °C), el pH (120 °C) y la diferencia de pH(50 °C) – pH(120 °C) para composiciones acuosas ilustrativas.

Ej.	Composición acuosa	b / a *	pH (50 °C)	pH (120 °C)	pH (50 °C) - pH (120 °C)
R1-1	40% de MDEA	–	11,01	9,58	1,43
R1-2	40% de MDEA + 0,5% de H ₃ PO ₄	–	9,76	8,29	1,47
R1-3	30% de MDEA + 15% de TBAEE	0,37	11,19	9,30	1,89
R1-4	30% de MDEA + 15% de TBAEE + 0,8% de H ₃ PO ₄	0,37	10,21	8,49	1,72
R1-5	30% de MDEA + 15% de TBAEE + 1,6% de H ₃ PO ₄	0,37	9,82	8,06	1,76
R1-6	30% de MDEA + 15% de TBAEE + 0,6% de H ₂ SO ₄	0,37	10,21	8,40	1,81
R1-7	30% de MDEA + 15% de TBAEE + 0,8% de H ₂ SO ₄	0,37	9,89	8,16	1,73
R1-8	30% de MDEA + 15% de TBAEE + 1,2% de H ₂ SO ₄	0,37	9,79	8,13	1,66
R1-9	30% de MDEA + 15% de TBAEE + 1,6% de H ₂ SO ₄	0,37	9,77	7,90	1,87
R1-10	35% de MDEA + 10% de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina + 0,9% de H ₂ SO ₄	0,22	9,87	8,21	1,66
R1-11	35% de MDEA + 10% de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina + 1,2% de H ₂ SO ₄	0,22	9,68	8,03	1,65

* relación molar de b/a

Queda claro que hay una mayor diferencia entre los valores del pH a 50 °C y 120 °C en los ejemplos en los que la composición acuosa comprende otra amina además de MDEA y un ácido.

En una planta piloto, se examinó la energía de calentamiento introducida en el curso de la regeneración para una concentración de H₂S definida del gas limpio para absorbentes acuosos.

La planta piloto correspondía a la Fig. 1. En el absorbedor, se usó un empaquetamiento estructurado. La presión era de 60 bar. La altura de empaquetamiento en el absorbedor fue de 3,2 m con un diámetro de columna de 0,0531 m. En el desorbedor, se usó un empaquetamiento estructurado. La presión fue de 1,8 bar. La altura de empaquetamiento en el desorbedor fue de 6,0 m con un

diámetro de 0,085 m.

Se realizó una mezcla gaseosa del 93% en volumen de N₂, 5% en volumen de CO₂ y 2% en volumen de H₂S en el absorbedor a una tasa de flujo másico de 47 kg/h y una temperatura de 40 °C. En el absorbedor, la tasa de circulación del absorbente fue de 60 kg/h. La temperatura del absorbente fue de 50 °C. La energía de regeneración se ajustó de modo tal que se obtenga una concentración de H₂S de 5 ppm en el gas limpio.

La siguiente tabla muestra los resultados de estos experimentos:

Ej.	Composición acuosa	Energía de regeneración relativa* [%]
R2-1	40% de MDEA	100,0
R2-2	40% de MDEA + 0,5% de H ₃ PO ₄	73,3
R2-3	30% de MDEA + 15% de TBAEE	91,6
R2-4	30% de MDEA + 15% de TBAEE + 0,8% de H ₃ PO ₄	57,8
R2-5	30% de MDEA + 15% de TBAEE + 1,6% de H ₃ PO ₄	56,9
R2-6	30% de MDEA + 15% de TBAEE + 0,6% de H ₂ SO ₄	65,1
R2-7	30% de MDEA + 15% de TBAEE + 0,8% de H ₂ SO ₄	64,8
R2-8	30% de MDEA + 15% de TBAEE + 1,2% de H ₂ SO ₄	64,1
R2-9	30% de MDEA + 15% de TBAEE + 1,6% de H ₂ SO ₄	62,2
R2-10	35% de MDEA + 10% de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina + 0,9% de H ₂ SO ₄	70,5
R2-11	35% de MDEA + 10% de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina + 1,2% de H ₂ SO ₄	64,6

* relativo al ejemplo 2-1*

Queda claro que una mayor diferencia pH(50 °C) – pH(120 °C) en el caso de composiciones con valores de pH comparables a 120 °C resulta en una menor energía de regeneración.

Ejemplo 1

La dependencia de la temperatura del pH de las soluciones acuosas de amina o soluciones parcialmente neutralizadas de amina dentro del intervalo de temperatura de 50 °C a 120 °C se determinó como en el ejemplo de referencia.

La tabla que sigue informa el pH (50 °C), el pH (120 °C) y la diferencia de pH(50 °C) – pH(120 °C).

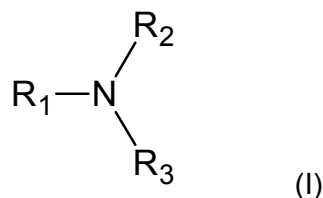
Ej.	Composición acuosa	b/a **	pH (50 °C)	pH (120 °C)	pH (50 °C) – pH (120 °C)
1-1	35% de MDEA + 10% de ciclohexil-N,N-dimetil-amina + 1,0% de H ₂ SO ₄	0,27	9,62	8,05	1,57
1-2	30% de MDEA + 15% bis(dimetilamino)ciclohexano + 2,0% de H ₂ SO ₄	0,35	9,83	8,14	1,69
1-3	40% de MDEA + 12% de HMTATPA + 5,15% de H ₂ SO ₄	0,10	9,92	8,09	1,83
1-4	40% de MDEA + 12% de HMTATPA + 6,0% de H ₂ SO ₄	0,10	9,71	7,90	1,81
1-5	40% de MDEA + 8,5% hidroxietilbis(dimetilaminopropil)amina + 2,0% de H ₂ SO ₄	0,11	9,52	7,90	1,62

Queda claro que los absorbentes de la invención tienen una diferencia relativamente alta de $\text{pH}(50\text{ }^{\circ}\text{C}) - \text{pH}(120\text{ }^{\circ}\text{C})$. Con respecto a los resultados del ejemplo de referencia, esto sirve como una indicación de una baja energía de regeneración requerida.

REIVINDICACIONES

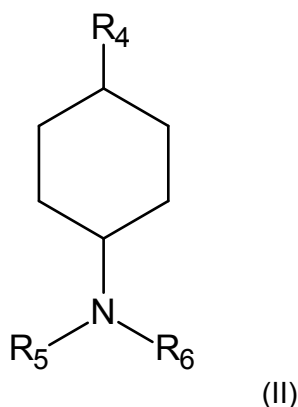
1. Un absorbente para la remoción selectiva de sulfuro de hidrógeno sobre dióxido de carbono de una corriente de fluido que comprende:

a) una amina terciaria de la fórmula general (I)



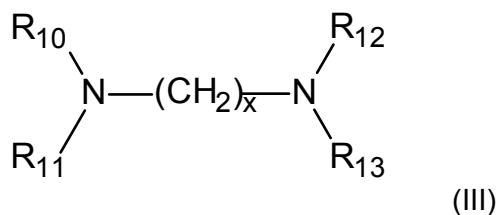
en donde R_1 es un hidroxialquilo C_{2-4} y R_2 y R_3 se seleccionan cada uno, de modo independiente, de alquilo C_{1-3} e hidroxialquilo C_{2-4} ;

b) un promotor amínico del pH, en donde el promotor amínico de pH se selecciona de compuestos de la fórmula general (II)



en donde R_4 se selecciona de hidrógeno; OR₇ en donde R_7 se selecciona de hidrógeno y alquilo C_{1-4} ; y NR₈R₉ en donde R_8 y R_9 se seleccionan cada uno, de modo independiente, de alquilo C_{1-5} e hidroxialquilo C_{2-5} ; y R_5 y R_6 se seleccionan cada uno, de modo independiente, de alquilo C_{1-5} e hidroxialquilo C_{2-5} ;

y de la fórmula general (III)



en donde R_{10} , R_{11} , R_{12} y R_{13} se seleccionan cada uno, de modo independiente, de alquilo C_{1-5} , aminoalquilo C_{1-5} , hidroxialquilo C_{2-5} y (dialquilamino C_{1-4})-alquilo C_{1-5} ; y x es un número entero de 2 a 4;

donde la relación molar de b) a a) está en el intervalo de 0,05 a 1,0; y

c) un ácido que tiene un pK_A de menos de 6 en tal cantidad que el pH de la solución acuosa medido a 120 °C sea de 7,9 a menos de 8,8.

2. El absorbente de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la concentración total de a) y b) en la solución acuosa es de 10% a 60% en peso.
3. El absorbente de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde la amina terciaria a) es metildietanolamina.
4. El absorbente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la relación molar de b) a a) está en el intervalo de 0,1 a 0,9.
5. El absorbente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el ácido se selecciona de ácidos que tiene un pK_A de menos de 5.
6. El absorbente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el ácido es un ácido inorgánico.
7. Un proceso para remover selectivamente sulfuro de hidrógeno sobre dióxido de carbono de una corriente de fluido, en donde la corriente de fluido se pone en contacto con un absorbente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en donde la corriente de fluido comprende hidrocarburos.
9. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 7 y 8, en donde la corriente de fluido es una corriente de gas en la que hay una presión parcial de sulfuro de hidrógeno de al menos 0,1 bar y una presión parcial de dióxido de carbono de al menos 0,2 bar.
10. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en donde la corriente de fluido es una corriente de gas que tiene una presión total de al menos 3,0 bar.
11. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en donde el absorbente cargado se regenera mediante
 - a) calentamiento,
 - b) descompresión,
 - c) destilación con un fluido inerteo una combinación de dos o todas estas medidas.

RESUMEN DE LA INVENCION

La invención se refiere a un absorbente para la remoción selectiva de sulfuro de hidrógeno de una corriente de fluido, que contiene una solución acuosa que comprende a) una amina terciaria; b) un promotor amínico del pH seleccionado de los compuestos mencionados en la descripción; en donde la relación molar de b) a a) está en el intervalo de 0,05 a 1,0; y c) un ácido que tiene un pK_A de menos de 6 en tal cantidad que el pH de la solución acuosa a 120 °C sea de 7,9 a menos de 8,8 cuando se mide a 120 °C. Además, la invención se refiere a un método para remover gases ácidos de una corriente de fluido, en donde la corriente de fluido se pone en contacto con el absorbente. El absorbente se caracteriza por una baja energía de regeneración.