

MÉTODO PARA LA REMOCIÓN SELECTIVA DE SULFURO DE HIDRÓGENO

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a un absorbente y a un proceso para remover selectivamente sulfuro de hidrógeno de una corriente de fluido, en especial, para remover selectivamente sulfuro de hidrógeno respecto de 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
10 síntesis, es importante por diversas razones. El contenido de compuestos de azufre en el gas natural debe ser reducido directamente en la fuente de gas natural por medio de medidas de tratamiento apropiadas, porque 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 ulterior procesamiento en una
15 planta de licuefacción de gas natural (LNG = *liquefied natural gas*), se han de observar, por ello, 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,
20 porque a una alta concentración de CO_2 , en caso de usarlo 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 llevar a la corrosión en tubos y válvulas. Por el contrario, una concentración demasiado baja de CO_2 , asimismo, es indeseable, ya que el valor calorífico del gas puede ser demasiado alto
25 como resultado. 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 lavado 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
30 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
35 ácidos, en especial CO_2 y H_2S , se menciona como "absorción total". En casos

particulares, por el contrario, puede ser deseable que se absorba preferentemente H_2S respecto de 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 al "lavado selectivo". 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-terbutilaminoetoxi)etanol y aminas terciarias, tales como metildietanolamina (MDEA), exhiben selectividad cinética por H_2S respecto de 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 ello, 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.

En el caso del tratamiento de gas natural para gas de tubería, también puede ser deseable la remoción selectiva de H_2S respecto de CO_2 . 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 DE 37 17 556 A1 describe un proceso para remover selectivamente compuestos de azufre de gases con contenido de CO_2 por medio de una solución acuosa de lavado que comprende aminas terciarias y/o aminas primarias o secundarias estéricamente impedidas en forma de diaminoéteres o aminoalcoholes.

Im *et al.* en *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, 4284–4289 describen el mecanismo de absorción de CO_2 de alcanolaminas estéricamente impedidas. Se halló que el CO_2 reacciona exclusivamente con los grupos hidroxilo de las alcanolaminas para obtener carbonatos zwitteriónicos. Xu *et al.* en *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41, 2953–2956 declaran que, en la remoción del H_2S de una corriente de fluido por medio de una solución de metildietanolamina, un contenido reducido de agua causa una mayor

selectividad.

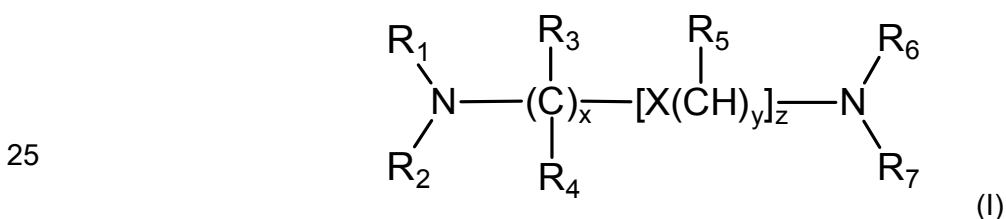
El documento US 2015/0027055 A1 describe un proceso para remover selectivamente H₂S de una mezcla gaseosa que contiene CO₂ por medio de un absorbente que comprende alcanolaminas terminalmente eterificadas y estéricamente impedidas. Se halló que la eterificación terminal de las alcanolaminas y la exclusión del agua permiten una mayor selectividad de H₂S.

Las aminas apropiadas para la remoción selectiva de H₂S de corrientes de fluido y sus soluciones en solventes no acuosos a menudo tienen una viscosidad relativamente alta. A fin de permitir un régimen de proceso energéticamente favorable, sin embargo, la viscosidad de la amina selectiva de H₂S o el absorbente debería estar al mínimo.

Era un objeto de la invención proporcionar un absorbente apropiado para la remoción selectiva de sulfuro de hidrógeno de una corriente de fluido que comprende dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno. El absorbente tiene alta capacidad de carga, alta capacidad cíclica, buena capacidad de regeneración y baja viscosidad. También se proporciona un proceso para remover selectivamente sulfuro de hidrógeno de una corriente de fluido que comprende dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno.

El objeto se logra por medio de un absorbente para la remoción selectiva de sulfuro de hidrógeno de una corriente de fluido que comprende dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno, que comprende:

a) un compuesto de amina de la fórmula (I)



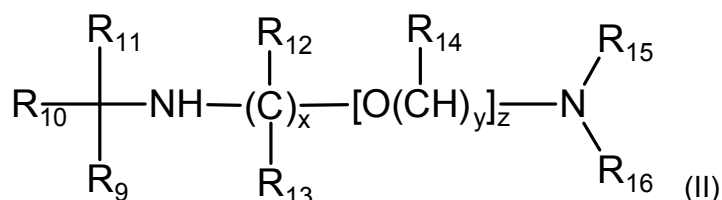
en donde X es O o NR₈; R₁ es hidrógeno o alquilo C₁-C₅; R₂ es alquilo C₁-C₅; R₃, R₄ y R₅ se seleccionan, de modo independiente, de hidrógeno y alquilo C₁-C₅; R₆ y R₇ son, de modo independiente, alquilo C₁-C₅; R₈ es un alquilo C₁-C₅; x e y son números enteros de 2 a 4 y z es un número entero de 1 a 3; siempre que, cuando R₁ es hidrógeno, R₂ sea alquilo C₃-C₅ unido directamente con el átomo de nitrógeno por medio de un átomo de carbono secundario o terciario; y

b) un solvente no acuoso;

en donde el absorbente comprende menos del 20 % en peso de agua.

En una forma de realización preferida, el compuesto de amina es un compuesto de la fórmula general (II)

5



10

en donde R_9 y R_{10} son, de modo independiente, alquilo; R_{11} es hidrógeno o alquilo; R_{12} , R_{13} y R_{14} se seleccionan, de modo independiente, de hidrógeno y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$; R_{15} y R_{16} son, de modo independiente, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$; x e y son números enteros de 2 a 4 y z es un número entero de 1 a 3.

15

Con preferencia, R_{12} , R_{13} y R_{14} son hidrógeno. Con preferencia, R_{15} y R_{16} son, de modo independiente, metilo o etilo. Con preferencia, $x = 2$. Con preferencia, $y = 2$. Con preferencia, $z = 1$ o 2, en especial 1.

En formas de realización preferidas, R_9 y R_{10} son metilo y R_{11} es hidrógeno; o R_9 , R_{10} y R_{11} son metilo; o R_9 y R_{10} son metilo y R_{11} es etilo.

20

Con preferencia, el compuesto de la fórmula general (II) se selecciona de 2-(2-ter-butilaminoetoxi)etil-N,N-dimetilamina, 2-(2-ter-butilaminoetoxi)etil-N,N-dietilamina, 2-(2-ter-butilaminoetoxi)etil-N,N-dipropilamina, 2-(2-isopropilaminoetoxi)etil-N,N-dimetilamina, 2-(2-isopropilaminoetoxi)etil-N,N-dietilamina, 2-(2-isopropilaminoetoxi)etil-N,N-dipropilamina, 2-(2-(2-ter-butilaminoetoxi)etoxi)etil-N,N-dimetilamina, 2-(2-(2-ter-butilaminoetoxi)etoxi)etil-N,N-dietilamina, 2-(2-(2-ter-butilaminoetoxi)etoxi)etil-N,N-dipropilamina y 2-(2-ter-amilaminoetoxi)etil-N,N-dimetilamina.

25

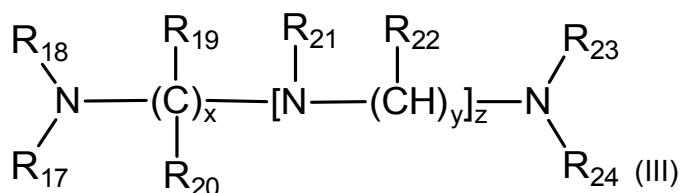
En una forma de realización de particular preferencia, el compuesto de la fórmula (II) es 2-(2-ter-butilaminoetoxi)etil-N,N-dimetilamina (TBAEEDA).

30

En una forma de realización preferida, el compuesto de amina es un compuesto de la fórmula general (III)

35

5



en donde R_{17} y R_{18} son, de modo independiente, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$; R_{19} , R_{20} y R_{22} se seleccionan, de modo independiente, de hidrógeno y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$; R_{21} es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$; R_{23} y R_{24} son, de modo independiente, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$; x e y son números enteros de 2 a 4 y z es un número entero de 1 a 3.

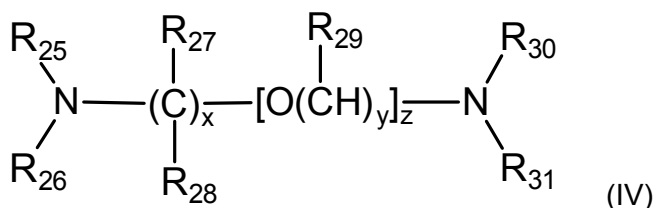
Con preferencia, R_{17} , R_{18} , R_{21} , R_{23} y R_{24} son, de modo independiente, metilo o etilo. Con preferencia, R_{19} , R_{20} y R_{22} son hidrógeno. Con preferencia, $x = 2$. Con preferencia, $y = 2$. Con preferencia, $z = 1$ o 2 , en especial 1 .

Con preferencia, el compuesto de la fórmula (III) se selecciona de pentametildietilentriamina (PMDETA), pentaetildietilentriamina, pentametildipropilentriamina, pentametildibutilentriamina, hexametilentrietilentetramina, hexaetilentrietenetetramina, hexametilentripropilentetramina y hexaetilentripropilentetramina.

En una forma de realización de particular preferencia, el compuesto de la fórmula (III) es pentametildietilentriamina (PMDETA).

En una forma de realización preferida, el compuesto de amina es un compuesto de la fórmula general (IV)

25



en donde R_{25} y R_{26} son, de modo independiente, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$; R_{27} , R_{28} y R_{29} se seleccionan, de modo independiente, de hidrógeno y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$; R_{30} y R_{31} son, de modo independiente, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$; x e y son números enteros de 2 a 4 y z es un número entero de 1 a 3.

Con preferencia, R_{25} , R_{26} , R_{30} y R_{31} son, de modo independiente, metilo o etilo. Con preferencia, R_{27} , R_{28} y R_{29} son hidrógeno. Con preferencia, $x = 2$. Con preferencia, $y = 2$. Con preferencia, $z = 1$ o 2 , en especial 1 .

Con preferencia, el compuesto de la fórmula (IV) se selecciona de bis(2-(dimetilamino)etil) éter (BDMAEE), bis(2-(dietilamino)etil) éter, bis(2-(dipropilamino)etil) éter, bis(2-(dimetilamino)propil) éter, bis(2-(dimetilamino)butil) éter, 2-(2-(dimetilamino)etoxi)etoxi-N,N-dimetilamina, 2-(2-(dietilamino)etoxi)etoxi-N,N-dietilamina, 2-(2-(dimetilamino)propoxi)propoxi-N,N-dietilamina y 2-(2-(dietilamino)propoxi)propoxi-N,N-dietilamina.

En una forma de realización de particular preferencia, el compuesto de la fórmula (IV) es bis(2-(dimetilamino)etil) éter (BDMAEE).

Los compuestos de la fórmula general (I) comprenden exclusivamente grupos amino presentes en la forma de grupos amino secundarios o grupos amino terciarios estéricamente impedidos.

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.

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 compuestos amina apropiados también comprenden, así como las aminas estéricamente impedidas, compuestos que se mencionan en la técnica anterior como aminas muy estéricamente impedidas y tienen un parámetro estérico (constante de Taft) E_s de más de 1,75.

Los compuestos de la fórmula general (I) tienen alta basicidad. Con preferencia, el primer pK_A de las aminas a 20 °C es de al menos 8, con mayor preferencia, de al menos 9 y con máxima preferencia, de al menos 10. Con preferencia, el segundo pK_A de las aminas es de al menos 6,5, con mayor preferencia, de al menos 7 y, con máxima preferencia, de al menos 8. Los valores pK_A de las aminas se determinan en general por medio de titulación con ácido clorhídrico, como se muestra, por ejemplo, en los ejemplos de trabajo.

Los compuestos de la fórmula general (I) son adicionalmente notables por una baja viscosidad. La baja viscosidad es ventajosa para la manipulación. Con preferencia, los compuestos de la fórmula general (I) a 25 °C tienen una viscosidad dinámica en el rango de 0,5 a 12 mPa·s, con mayor preferencia, en el rango de 0,6 a 8 mPa·s y con máxima preferencia, en el rango de 0,7 a 5 mPa·s, determinada a 25 °C. Los métodos apropiados para determinar la viscosidad se especifican en los

ejemplos de trabajo.

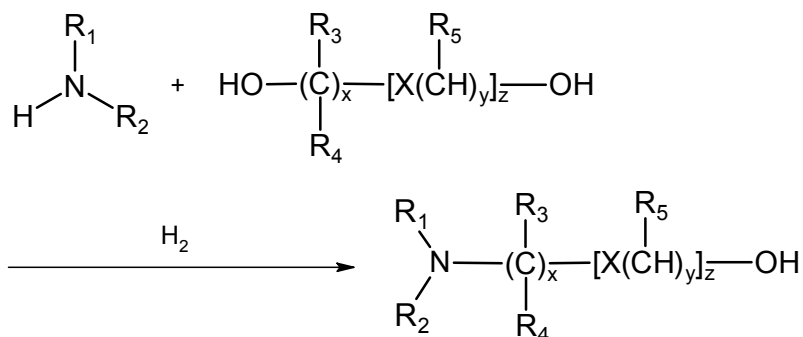
Los compuestos de la fórmula general (I) son en general totalmente miscibles en agua.

Los compuestos de la fórmula general (I) se pueden preparar en varias formas.

- 5 En un modo de preparación, en una primera etapa, un diol apropiado se hace reaccionar con una amina secundaria R_1R_2NH de acuerdo con el siguiente esquema. La reacción se lleva a cabo apropiadamente en presencia de hidrógeno con un catalizador de hidrogenación/deshidrogenación, por ejemplo, de un catalizador de hidrogenación/deshidrogenación con contenido de cobre, de 160 a 220 °C:

10

15

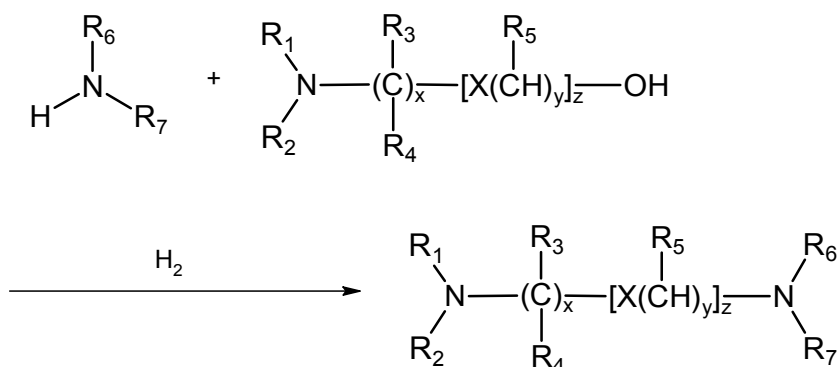


20

El compuesto obtenido se puede hacer reaccionar con una amina R_6R_7NH de acuerdo con el siguiente esquema para dar un compuesto de la fórmula general (I). La reacción se lleva a cabo apropiadamente en presencia de hidrógeno, en presencia de un catalizador de hidrogenación/deshidrogenación, por ejemplo, de un catalizador de hidrogenación/deshidrogenación con contenido de cobre, de 160 a 220 °C.

25

30



Los radicales R_1 a R_7 y los coeficientes x , y y z corresponden a las definiciones antes mencionadas y sus preferencias.

35

El absorbente comprende, con preferencia, 10 % al 70 % en peso, con mayor

preferencia, 15 % al 65 % en peso y, con máxima preferencia, 20 % al 60 % en peso del compuesto de la fórmula general (I), sobre la base del peso del absorbente.

En una forma de realización, el absorbente comprende una amina terciaria o amina primaria estéricamente muy impedida y/o amina secundaria estéricamente muy impedida distinta de los compuestos de la fórmula general (I). El alto impedimento estérico se entiende como un átomo de carbono terciario directamente adyacente a un átomo de nitrógeno primario o secundario. En estas formas de realización, el absorbente comprende la amina terciaria o la amina estéricamente muy impedida distinta de los compuestos de la fórmula general (I) en general en una cantidad del 5 % al 50 % en peso, con preferencia, del 10 % al 40 % en peso y, con mayor preferencia, del 20 % al 40 % en peso, sobre la base del peso del absorbente.

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

1. 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);
2. Amino éteres terciarios, tales como
3-metoxipropildimetilamina;
3. Poliaminas terciarias, por ejemplo, diaminas bis-terciarias, tales como
N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N-dietil-N',N'-dimetiletilendiamina, N,N,N',N'-tetraetiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-propandiamina (TMPDA), N,N,N',N'-tetraetil-1,3-propandiamina (TEPDA), N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexandiamina, N,N-dimetil-N',N'-dietiletilendiamina (DMDEEDA), 1-dimetilamino-2-dimetilaminoetoxietano(bis[2-(dimetilamino)etil] éter), 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (TEDA), tetrametil-1,6-hexandiamina;
y sus mezclas.

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

Las aminas estéricamente muy impedidas apropiadas (es decir, aminas que tienen un átomo de carbono terciario directamente adyacente a un átomo de nitrógeno primario o secundario) distinto de los compuestos de la fórmula general (I) en especial

incluyen:

1. Alcanolaminas secundarias estéricamente muy impedidas, tales como 2-(2-ter-butilaminoetoxi)etanol (TBAEE), 2-(2-ter-butilamino)propoxietanol, 2-(2-ter-amilaminoetoxi)etanol, 2-(2-(1-metil-1-etilpropilamino)etoxi)etanol, 2-(ter-butilamino)etanol, 2-ter-butilamino-1-propanol, 3-ter-butilamino-1-propanol, 3-ter-butilamino-1-butanol y 3-aza-2,2-dimetilhexano-1,6-diol;
2. Alcanolaminas primarias estéricamente muy impedidas, tales como 2-amino-2-metilpropanol (2-AMP); 2-amino-2-etilpropanol; y 2-amino-2-propilpropanol;
3. Aminoéteres estéricamente muy impedidos, tales como 1,2-bis(ter-butilaminoetoxi)etano, bis(ter-butilaminoetil) éter; y mezclas de ellos.

Se prefieren en general las alcanolaminas secundarias estéricamente muy impedidas. Se da particular preferencia al 2-(2-ter-butilaminoetoxi)etanol (TBAEE).

Con preferencia, el absorbente no comprende ninguna amina primaria estéricamente no impedida o amina secundaria estéricamente no impedida. Una amina primaria estéricamente no impedida se entiende como compuestos que tienen grupos amino primarios a los que se unen solo 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 solo átomos de hidrógeno o átomos de carbono primarios. Las aminas primarias estéricamente no impedidas o aminas secundarias estéricamente no impedidas actúan como fuertes activadores de absorción de CO₂. Su presencia en el absorbente puede dar como resultado la pérdida de la selectividad de H₂S del absorbente.

En general, la viscosidad del absorbente no ha de exceder los límites particulares. Con mayor viscosidad del absorbente, el espesor de la capa interfacial líquida aumenta debido a la menor tasa de difusión de los reactivos en el líquido más viscoso. Esto causa menor transferencia de masa de los compuestos de la corriente de fluido en el absorbente. Esto puede ser contrarrestado, por ejemplo, por aumento de la cantidad de platos o mayor altura de empaquetamiento, pero esto lleva desventajosamente a un incremento del tamaño del aparato de absorción. Más aún, mayores viscosidades del absorbente pueden causar caídas de la presión en los intercambiadores de calor en el aparato y peor transferencia de calor.

Los absorbentes de la invención tienen, sorprendentemente, bajas viscosidades, incluso en altas concentraciones de compuestos de la fórmula general (I). Ventajosamente, la viscosidad del absorbente es relativamente baja. La viscosidad

dinámica del absorbente (no cargado) a 25 °C está, con preferencia, en el rango de 0,5 a 40 mPa·s, con mayor preferencia, en el rango de 0,6 a 30 mPa·s y con máxima preferencia, en el rango de 0,7 a 20 mPa·s.

Las aminas estéricamente impedidas y las aminas terciarias exhiben selectividad cinética por H₂S respecto de CO₂. Estas aminas no reaccionan directamente con CO₂; en vez de ello, CO₂ se hace reaccionar en una reacción lenta con la amina y con un donante de protones, tal como agua, para dar productos iónicos.

Los grupos hidroxilo que se introducen en el absorbente por medio de compuestos de la fórmula general (I) y/o el solvente son donantes de protones. Se asume que un bajo suministro de grupos hidroxilo en el absorbente hace la absorción de CO₂ más difícil. Por ello, una baja densidad del grupo hidroxilo lleva a un incremento de la selectividad de H₂S. Es posible establecer por medio de la densidad del grupo hidroxilo la selectividad deseada del absorbente por H₂S respecto de CO₂. El agua tiene una densidad del grupo hidroxilo particularmente alta. El uso de solventes no acuosos, por ello, da como resultado altas selectividades de H₂S.

El absorbente comprende menos del 20 % en peso de agua, con preferencia, menos del 15 % en peso de agua, con mayor preferencia, menos del 10 % en peso de agua, con máxima preferencia, menos del 5 % en peso de agua, por ejemplo, menos del 3 % en peso de agua. Un gran suministro de agua, un donante de protones, en el absorbente reduce la selectividad de H₂S.

El solvente no acuoso se selecciona preferentemente de:

- alcoholes C₄-C₁₀, tales como n-butanol, n-pentanol y n-hexanol;
- cetonas, tales 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;
- lactamas, tales como γ-butirolactama, δ-valerolactama y ε-caprolactama y N-metil-2-pirrolidona (NMP);
- sulfonas, tales como sulfolano;
- sulfóxidos, tales como dimetilsulfóxido (DMSO);
- glicoles, tales como etilenglicol (EG) y propilenglicol;
- polialquilenglicoles, tales como dietilenglicol (DEG) y trietilenglicol (TEG);
- di o mono(alquil C₁₋₄-eter)glicoles, tales como etilenglicoldimetiléter;
- di o mono(alquil C₁₋₄-éter)polialquilenglicoles, tales como dietilenglicoldimetiléter, y

trietilenglicoldimetiléter;

ureas cíclicas, tales como N,N-dimetilimidazolidin-2-ona y dimetilpropilenurea (DMPU);
tioalcanoles, tales como etilenditioetanol, tiodietilenglicol (tiodiglicol, TDG) y
metiltioetanol;

5 y mezclas de ellos.

Con mayor preferencia, el solvente no acuoso se selecciona de sulfonas, glicoles y polialquilenglicoles. Con máxima preferencia, el solvente no acuoso se selecciona de sulfonas. Un solvente no acuoso preferido es sulfolano.

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

El absorbente tiene con preferencia una capacidad de carga $H_2S:CO_2$ de al menos 1,1, con mayor preferencia, al menos 2 y con máxima preferencia, al menos 5.

15 La relación de capacidad de carga $H_2S:CO_2$ se entiende como el cociente de máxima carga de H_2S dividido por la carga máxima de CO_2 en condiciones de equilibrio, en el caso de carga del absorbente con CO_2 y H_2S a 40 °C y presión ambiente (aproximadamente 1 bar). Los métodos de ensayo apropiados se especifican en los ejemplos de trabajo. La relación de capacidad de carga $H_2S:CO_2$ sirve como una indicación de la selectividad de H_2S esperada; cuanto mayor sea la relación de
20 capacidad de carga $H_2S:CO_2$, tanto mayor será la selectividad de H_2S esperada.

En una forma de realización preferida, la capacidad de carga máxima de H_2S del absorbente como se mide en los ejemplos de trabajo es de al menos 5 m³ (STP)/t, con mayor preferencia, de al menos 8 m³ (STP)/t y con máxima preferencia, de al menos 12 m³ (STP)/t.

25 La presente invención también se refiere a un proceso para remover selectivamente sulfuro de hidrógeno de una corriente de fluido que comprende dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno, en donde la corriente de fluido se pone en contacto con el absorbente y se obtienen un absorbente cargado y una corriente de fluido tratada.

30 El proceso de la invención es apropiado para la remoción selectiva de sulfuro de hidrógeno respecto de CO_2 . 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 H_2S 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 CO_2 en el fluido de partida e $y(\text{CO}_2)_{\text{trat}}$ es la proporción molar de CO_2 en el fluido tratado. La selectividad por sulfuro de hidrógeno es con preferencia de al menos 1,1, con mayor preferencia aún, al menos 2 y, con máxima preferencia, al menos 4.

En algunos casos, por ejemplo, en el caso de la remoción de gases ácidos del gas natural para usar como gas de tubería o gas de venta, es indeseable la absorción total de dióxido de carbono. En una forma de realización, el contenido residual de dióxido de carbono en la corriente de fluido tratada es de al menos el 0,5 % en volumen, con preferencia de al menos el 1,0 % en volumen y con mayor preferencia, de al menos el 1,5 % en volumen.

El proceso de la invención es apropiado para el tratamiento de cualquier tipo de fluido. 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 $\text{C}_1\text{-C}_4$, tales como metano, hidrocarburos insaturados, tales como etileno o propileno o hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno o xileno.

El proceso de acuerdo con la invención es apropiado para la remoción de CO_2 y H_2S . 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 SO_3 , SO_2 , CS_2 y HCN.

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 en la corriente de fluido 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. Con mayor preferencia, 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 1 bar en la corriente de fluido. Incluso con mayor preferencia, hay una presión parcial de sulfuro de hidrógeno de al menos 0,5 bar y una presión parcial de dióxido de carbono de al menos 1 bar 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, está presente una presión total de al menos 1,0 bar, con mayor preferencia, al menos 3,0 bar, con mayor preferencia aún, al menos 5,0 bar y, con máxima preferencia, al menos 20 bar 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 la invención, la corriente de fluido se contacta con el absorbente en una etapa de absorción en un absorbedor, como resultado de lo cual se lavan el dióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno, al menos parcialmente. Esto resulta en el agotamiento de CO_2 y H_2S en una corriente de fluido y en la carga de un absorbente con CO_2 y H_2S .

El absorbente usado es un aparato de lavado usado en procesos habituales de lavado de gases. Los aparatos de lavado 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. La transferencia de calor y de masa se mejora con el incremento en el área superficial causada por los cuerpos conformados, que usualmente tienen un tamaño de aproximadamente 25 a 80 mm. Los ejemplos
- 5 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, cerámica, metal y plástico. Los empaquetamientos estructurados son un ulterior desarrollo de empaquetamientos aleatorios ordenados.
- 10 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.
- 15 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.
- 20 El proceso de 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 se contacta con una subcorriente del absorbente en cada una de las etapas de componentes. El absorbente con el que se contacta el gas crudo puede ya haberse cargado parcialmente con gases ácidos, lo que significa que, por
- 25 ejemplo, puede ser un absorbente que se recicló de una etapa corriente abajo de absorción en la primera etapa de absorción o puede ser un absorbente parcialmente regenerado. Respecto del 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.
- 30 Un experto en la técnica puede 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
- 35 empaquetamientos estructurados, y/o la carga residual del absorbente regenerado.

Una relación baja de absorbente/corriente de fluido lleva a una selectividad elevada; una mayor relación de absorbente/corriente de fluido lleva a una absorción menos selectiva. Si bien 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 ello, una columna más alta produce una absorción menos selectiva. Las bandejas o los empaquetamientos estructurados con un mantenimiento de líquido relativamente alto asimismo llevan 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 lleva a una mayor absorción.

El proceso, con preferencia, comprende una etapa de regeneración en donde se regenera el absorbente cargado con CO_2 y H_2S . En la etapa de regeneración, CO_2 y H_2S y, opcionalmente, otros constituyentes de gases ácidos se liberan 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, evaporador de circulación natural, evaporador de circulación forzada o evaporador rápido de circulación forzada. Los gases ácidos absorbidos se destilan por medio del vapor obtenido por calentamiento de la solución. En lugar 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, y la temperatura depende, 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 como 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 asimismo 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 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 recirculan 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 aproximadamente 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 de los compuestos presentes, el absorbente 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 la invención.

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 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 se contacta en contracorriente, en un absorbedor A1, con 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 CO₂ y H₂S, 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 CO₂ y H₂S se alimenta en la columna de desorción D y se regenera.

Entre el absorbedor A1 y el intercambiador de calor 1.04, se pueden proporcionar uno o varios recipientes flash (no proporcionados en la fig. 1), en donde el absorbente cargado con CO₂ y H₂S se descomprime a, por ejemplo, 3 a 15 bar.

De 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 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 CO₂ y H₂S y, al mismo tiempo, se enfría en sí mismo, la línea de absorbente 1.08, el refrigerador 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 la introducción de energía, 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 vapor a la parte inferior de la columna de desorción D, 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 CO₂ y H₂S 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, donde se separa del vapor de absorbente arrastrado. En esta y todas las demás plantas apropiadas para la realización del proceso de la invención, la condensación y la separación de fases también pueden estar presentes separadamente entre sí. Posteriormente, el condensado 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 CO₂ y H₂S se descarga a través de la línea de gas 1.13.

Ejemplos

La invención se ilustra en detalle por medio de los ejemplos siguientes.

Se usaron las siguientes abreviaturas:

	AEPD:	2-amino-2-etilpropano-1,3-diol
	BDMAEE:	bis(2-(N,N-dimetilamino)etil) éter
	EG:	etilenglicol
5	MDEA:	metildietanolamina
	PMDETA:	pentametildietilentriamina
	TBAEE:	2-(2-ter-butilaminoetoxi)etanol
	TBAEEDA:	2-(2-ter-butilaminoetoxi)etil-N,N-dimetilamina
	TDG:	tiodiglicol
10	TEG:	trietilenglicol

Ejemplo 1: Preparación de 2-(2-ter-butilaminoetoxi)etil-N,N-dimetilamina (TBAEEDA)

Un reactor de vidrio calentado con aceite con un largo de 0,9 m y un diámetro interno de 28 mm se cargó con lana de cuarzo. El reactor se cargó con 200 mL de
15 anillos de malla V2A (diámetro de 5 mm), sobre ello 100 mL de un catalizador de cobre (soporte: alúmina) y, finalmente, 600 mL de anillos de malla V2A (diámetro de 5 mm).

Posteriormente, el catalizador se activó de la siguiente manera: durante un período de 2 h, a 160 °C, se pasó una mezcla gaseosa que consistía en H₂ (5 % en volumen) y N₂ (95 % en volumen) sobre el catalizador a 100 L/h. Después de ello, el
20 catalizador se mantuvo a una temperatura de 180 °C durante otras 2 h. Luego, a 200 °C durante un período de 1 h, se pasó una mezcla gaseosa que consistía en H₂ (10 % en volumen) y N₂ (90 % en volumen) sobre el catalizador, luego, a 200 °C durante un período de 30 min., una mezcla gaseosa que consistía en H₂ (30 % en volumen) y N₂ (70 % en volumen) y, finalmente, a 200 °C durante un período de 1 h, H₂.

25 50 g/h de una mezcla de ter-butilamina (TBA) y 2-[dimetilamino(etoxi)]etan-1-ol (DMAEE, CAS 1704-62-7, Sigma-Aldrich) en una relación en peso de TBA:DMAEE = 4:1 se pasaron sobre el catalizador a 200 °C junto con hidrógeno (40 L/h). El producto de la reacción se condensó por medio de un condensador de espiral con camisa y se analizó por medio de cromatografía gaseosa (columna: 30 m Rtx-5 Amine de Restek,
30 diámetro interno: 0,32 mm, d_f: 1,5 µm, programa de temperatura 60 °C a 280 °C en etapas de 4 °C/min). Los siguientes valores de análisis se informan en porcentaje en superficie de GC.

El análisis de GC muestra una conversión del 96 % sobre la base de DMAEE usado y se obtuvo 2-(2-ter-butilaminoetoxi)etil-N,N-dimetilamina (TBAEEDA) en una
35 selectividad del 73 %. El producto crudo se purificó por destilación. Después de la

remoción del exceso de ter-butilamina a presión estándar, el producto diana se aisló a una temperatura inferior de 95 °C y una temperatura de destilación de 84 °C a 8 mbar en una pureza de >97 %.

5 Ejemplo 2: Valores de pK_A y dependencia de la temperatura de los valores de pK_A

Los valores de pK_A de diversos compuestos de amina se determinaron en concentraciones de 0,01 mol/kg a 20 °C o 120 °C determinando el pH al momento de la semiequivalencia del estado de disociación teniendo en cuenta la adición de ácido clorhídrico (primer estado de disociación 0,005 mol/kg; segundo estado de disociación: 10 0,015 mol/kg; tercer estado de disociación: 0,025 mol/kg). La medición se llevó a cabo usando un recipiente con camisa cerrado con termostato en donde el líquido se cubrió con nitrógeno. Se usó el electrodo Hamilton Polylyte Plus 120 pH, que se calibró con soluciones tamponantes a pH 7 y pH 12.

El pK_A de la amina terciaria MDEA se informa para comparación. Los 15 resultados se muestran en la siguiente tabla:

Amina	pK_{A1}	pK_{A2}	pK_{A3}	ΔpK_{A1} (120-20 °C)
TBAEEDA	10,4	8,4	—	2,4
BDMAEE	9,7	8,2	—	—*
PMDETA	10,3	8,8	6,5	—*
MDEA	8,7	—	—	1,8

*no determinado

El resultado de una marcada dependencia de la temperatura del pK_A es que, a temperaturas relativamente inferiores que las existentes en la etapa de absorción, el mayor pK_A promueve una eficaz absorción de gases ácidos, mientras que, a 25 temperaturas relativamente mayores que las existentes en la etapa de desorción, el menor pK_A soporta la liberación de los gases ácidos absorbidos. Se espera que un mayor pK_A diferencial para una amina entre la temperatura de absorción y desorción dé como resultado una energía de regeneración comparativamente pequeña.

30 Ejemplo 3: Capacidad de carga, capacidad cíclica y relación de capacidad de carga de $H_2S:CO_2$

Se llevaron a cabo un experimento de carga y luego un experimento de destilación.

Se unió un condensador de vidrio, que se operaba a 5 °C, a un cilindro de 35 vidrio con una camisa con termostato. Esto previno la distorsión de los resultados del

ensayo por evaporación parcial del absorbente. El cilindro de vidrio se cargó inicialmente con aproximadamente 100 mL de absorbente no cargado (30 % en peso de amina en agua). Para determinar la capacidad de absorción, a presión ambiente y 40 °C, se pasaron 8 L (STP)/h de CO₂ o H₂S a través del líquido de absorción por medio de una frita durante un período de aproximadamente 4 h. Luego, la carga de CO₂ o H₂S se determinó de la siguiente manera:

La determinación de H₂S se efectuó por titulación con solución de nitrato de plata. Con este fin, la muestra por 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, el contenido de H₂S se determinó por medio de una titulación de punto de inflexión potenciométrica por medio de solución de nitrato de plata. En el punto de inflexión, H₂S se une por completo como Ag₂S. El contenido de CO₂ se determinó como carbono inorgánico total (TOC-V Series Shimadzu).

La solución cargada se destiló por calentamiento de un aparato idéntico regulado a 80 °C, se introdujo el absorbente cargado y se lo destiló por medio de una corriente de N₂ (8 L (STP)/h). Después de 60 min, se tomó una muestra y la carga de CO₂ o H₂S del absorbente se determinó como se describió con anterioridad.

La diferencia en la carga al final del experimento de carga y la carga al final del experimento de destilación da las respectivas capacidades cíclicas. La relación de capacidad de carga de H₂S:CO₂ se calculó como el cociente de la carga de H₂S dividido por la carga de CO₂. El producto de la capacidad de H₂S cíclica y la relación de capacidad de carga de H₂S:CO₂ se menciona como el factor de eficacia σ .

La relación de capacidad de carga de H₂S:CO₂ sirve como una indicación de la selectividad de H₂S esperada. El factor de eficacia σ se puede usar a fin de evaluar los absorbentes en términos de su idoneidad para la remoción selectiva de H₂S de una corriente de fluido teniendo en cuenta la relación de capacidad de carga de H₂S:CO₂ y la capacidad de H₂S. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Absorbente			Carga de CO ₂ [m ³ (STP)/t]		Capacidad de CO ₂ cíclica [m ³ (STP)/t]	Carga de H ₂ S [m ³ (STP)/t]		Capacidad de H ₂ S cíclica [m ³ (STP)/t]	Relación de capacidad de carga de H ₂ S:CO ₂	Factor de eficacia σ
N.º	Amina	Solvente	después de la carga	después de la destilación		después de la carga	después de la destilación			
1*	10 % en peso de TBAEEDA	90 % en peso de agua	22,2	4,7	17,5	22,0	3,2	18,8	1,0	–
2	10 % en peso de TBAEEDA	90 % en peso de EG	14,9	1,3	13,6	17,0	2,5	14,5	1,1	–
3	10 % en peso de TBAEEDA	90 % en peso de TEG	5,3	0,7	4,6	17,0	3,0	14,0	3,2	–
4	10 % en peso de TBAEEDA	90 % en peso de sulfolano	1,4	1,3	1,1	9,2	1,7	7,5	6,6	–
5*	30 % en peso de BDMAEE	70 % en peso de agua	70,1	7,4	62,7	58,8	7,4	51,4	0,8	41,1
6	30 % en peso de BDMAEE	70 % en peso de EG	18,9	1,5	17,4	46,7	7,4	39,3	2,5	98,3
7	30 % en peso de BDMAEE	70 % en peso de TEG	2,2	0,2	2,0	23,9	3,2	20,7	10,8	223,6

8	30 % en peso de BDMAEE	70 % en peso de TDG	11,3	0,8	10,5	30,5	1,3	29,2	2,7	78,8
9	30 % en peso de BDMAEE	70 % en peso de sulfolano	0,4	0,1	0,3	18,4	2,3	16,1	46	740,6
10*	30 % en peso de PMDETA	70 % en peso de agua	68,7	9,2	59,5	60,0	9,6	50,4	0,9	45,4
11	30 % en peso de PMDETA	70 % en peso de EG	23,8	1,4	22,4	50,3	2,5	47,8	2,1	100,4
12	30 % en peso de PMDETA	70 % en peso de TEG	1,0	0,3	0,7	26,4	0,8	25,6	26,4	675,8
13*	40 % en peso de MDEA	60 % en peso de agua	56,1	4,6	51,5	51,4	1,4	50,0	0,9	45,0
14*	30 % en peso de MDEA	70 % en peso de EG	15,5	0,2	15,3	34,2	2,6	31,6	2,2	69,5
15*	30 % en peso de MDEA	70 % en peso de TEG	4,4	0,1	4,3	26,5	0,2	26,3	6,0	157,8
16*	30 % en peso de MDEA	70 % en peso de sulfolano	3,3	0,1	3,2	18,2	0,1	18,1	5,5	99,6

* ejemplo comparativo

Queda claro por los ejemplos en la tabla 1 que los absorbentes acuosos tienen una alta capacidad de H₂S cíclica, pero un menor factor de eficacia σ . Los absorbentes no acuosos de la invención (para un componente de amina dado) exhiben mayores factores de eficacia σ .

5

Ejemplo 5: Estabilidad térmica

Un cilindro Hastelloy (10 mL) se cargó inicialmente con el absorbente (30 % en peso de solución de amina, 8 mL) y el cilindro se cerró. El cilindro se calentó hasta 160 °C durante 125 h. La carga de gas ácido de las soluciones era de 20 m³ (STP)/t_{solvente} de CO₂ y 20 m³ (STP)/t_{solvente} de H₂S. El nivel de descomposición de las aminas se calculó a partir de la concentración de amina medida por cromatografía gaseosa antes y después del experimento. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Absorbente	Nivel de descomposición
30 % en peso de MDEA + 70 % en peso de agua	15 %
30 % en peso de TBAEEDA + 70 % en peso de agua	9 %

Queda claro que TBAEEDA tiene una estabilidad térmica mayor que MDEA.

15

Ejemplo 6: Viscosidad

Las viscosidades dinámicas de diversos compuestos se midieron en un viscosímetro (viscosímetro Anton Paar Stabinger SVM3000).

Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Amina	Viscosidad dinámica [mPa·s]
MDEA*	34,1
TBAEE*	16,9
AEPD*	1844
BDMAEE	0,9
PMDETA	1,0
TBAEEDA	1,5

* compuesto comparativo

20

Además, las viscosidades dinámicas de diversos absorbentes (sin carga de gas ácido) se midieron en el mismo instrumento.

Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Absorbente		Viscosidad dinámica [mPa·s]
Amina (30 % en peso)	Solvente (70 % en peso)	
MDEA*	EG	15,7
MDEA*	sulfolano	8,2
MDEA*	TEG	22,7
TBAEE*	EG	17,2
AEPD*	EG	25,3
BDMAEE	EG	12,3
BDMAEE	sulfolano	3,6
PMDETA	TEG	15,3
TBAEEDA	sulfolano	5,5

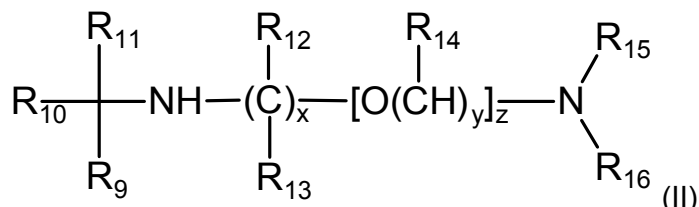
*ejemplo comparativo

- Queda claro que la viscosidad dinámica de los absorbentes de la invención es
- 5 mucho menor que aquella de los ejemplos comparativos.

REIVINDICACIONES

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

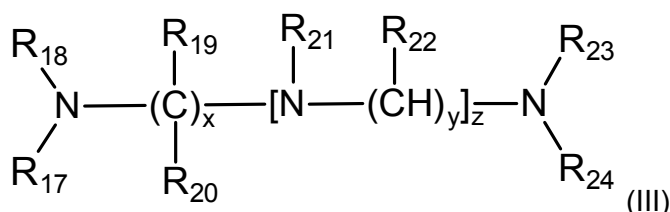
a) un compuesto de amina de la fórmula (II)



en donde R_9 y R_{10} son, de modo independiente, alquilo; R_{11} es hidrógeno o alquilo; R_{12} , R_{13} y R_{14} se seleccionan, de modo independiente, de hidrógeno y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$; R_{15} y R_{16} son, de modo independiente, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$; x e y son números enteros de 2 a 4 y z es un número entero de 1 a 3.

o

un compuesto de amina de la fórmula (III)



en donde R_{17} y R_{18} son, de modo independiente, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$; R_{19} , R_{20} y R_{22} se seleccionan, de modo independiente, de hidrógeno y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$; R_{21} es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$; R_{23} y R_{24} son, de modo independiente, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$; x e y son números enteros de 2 a 4 y z es un número entero de 1 a 3.

y

b) un solvente no acuoso; se selecciona de glicoles y polialquilenglicoles; en donde el absorbente comprende menos del 20 % en peso de agua.

2. El absorbente de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el compuesto de amina es un compuesto de la fórmula (II), que se selecciona de 2-(2-ter-butilaminoetoxi)etil-N,N-dimetilamina, 2-(2-ter-butilaminoetoxi)etil-N,N-dietilamina, 2-(2-ter-butilaminoetoxi)etil-N,N-dipropilamina, 2-(2-isopropilaminoetoxi)etil-N,N-dimetilamina, 2-(2-isopropilaminoetoxi)etil-N,N-dietilamina, 2-(2-isopropilaminoetoxi)etil-N,N-dipropilamina, 2-(2-(2-ter-butilaminoetoxi)etoxi)etil-N,N-dimetilamina, 2-(2-(2-ter-butilaminoetoxi)etoxi)etil-

N,N-dietilamina, 2-(2-(2-ter-butilaminoetoxi)etoxi)etil-N,N-dipropilamina y 2-(2-ter-amilaminoetoxi)etil-N,N-dimetilamina.

3. El absorbente de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el compuesto de amina es un compuesto de la fórmula (III), que se selecciona de
- 5 pentametildietilentriamina, pentaetildietilentriamina, pentametildipropilentriamina, pentametildibutilentriamina, hexametilentrietilentetramina, hexaetilentrietilentetramina, hexametilentripropilentetramina y hexaetilentripropilentetramina.
4. El absorbente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes,
- 10 en donde el absorbente comprende una amina terciaria o amina estéricamente muy impedida distinta de los compuestos de las fórmulas generales (II) y (III), en donde el alto impedimento estérico se entiende como un átomo de carbono terciario directamente adyacente a un átomo de nitrógeno primario o secundario.
- 15 5. Un proceso para remover selectivamente sulfuro de hidrógeno de una corriente de fluido que comprende dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno, en donde la corriente de fluido se contacta con un absorbente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes para obtener un absorbente cargado y una corriente de fluido tratada.
- 20 6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el absorbente cargado se regenera por medio de al menos una de las medidas de calentamiento, descompresión y destilación con un fluido inerte.

RESUMEN DE LA INVENCION

Un absorbente para la remoción selectiva de sulfuro de hidrógeno de una corriente de fluido que comprende dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno comprende a) un compuesto de amina de la fórmula (I), en donde X, R¹ a R⁷, x, y y z son como se definen en la descripción; y b) un solvente no acuoso; donde el absorbente comprende menos del 20 % en peso de agua. Además, se describe un proceso para remover selectivamente sulfuro de hidrógeno de una corriente de fluido que comprende dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno, en donde la corriente de fluido se contacta con el absorbente. El absorbente se caracteriza por una alta capacidad de carga, una alta capacidad cíclica, una buena capacidad de regeneración y una baja viscosidad.

