

Uso de composiciones que tienen un contenido de producto de condensación de 1-aminopropan-2-ol y formaldehído para la eliminación de compuestos de azufre de corrientes de proceso

5 La presente invención se refiere al uso de una composición que comprende a) uno o más productos de condensación de 1-aminopropan-2-ol y formaldehído y b) monoetilenglicol, en la eliminación de compuestos de azufre de corrientes de proceso. Además, la invención se refiere a
10 un correspondiente método para eliminar uno o más compuestos de azufre de corrientes de proceso.

H_2S es un gas desagradable y tóxico que supone un riesgo para la salud en gran medida, y además produce importantes fenómenos de corrosión en sistemas
15 industriales. Por tanto, legislador ha establecido estrictos requisitos para disminuir el contenido H_2S en corrientes líquidas y gaseosas.

 WO90/07467 A1 describe productos de condensación de formaldehído y etanolamina (tales como 3,3'-
20 metilenbisoxazolidina y N,N',N''-tris(2-hidroxietyl)hexahidrotriazima) y el uso de la misma en corrientes de hidrocarburos líquidos y gaseosas, para disminuir en las mismas el contenido de sulfuro de hidrógeno y sulfuros orgánicos. Además, se indica que, en
25 el caso de las corrientes de hidrocarburo que contienen agua, se pueden añadir glicoles para reducir al mismo tiempo el contenido de agua. Un glicol ilustrativo y preferido es trietilenglicol.

 El documento WO2016/100224 A2 describe composiciones
30 para eliminar compuestos de azufre de corrientes gaseosas húmedas o secas. Las composiciones, además de al menos un compuesto para capturar el compuesto de azufre, contienen

además al menos un agente higroscópico. Los compuestos preferidos para capturar los compuestos de azufre son triazinas de monoetanolamina, metilamina o metoxipropilamina. Un agente higroscópico ilustrativo es
5 glicerol.

Grotan® OX (es decir 3,3'-metilenbis[5-metiloxazolidina]) es un producto de condensación anhidro de formaldehído y 1-aminopropan-2-ol (monoisopropanolamina, MIPA) en la relación mola de 3:2, (Schülke & Mayr GmbH,
10 Norderstedt, República Federal de Alemania). El producto Grotan® WS contiene aproximadamente un 80% en peso del compuesto donante de formaldehído $\alpha, \alpha', \alpha''$ -trimetil-1,3,5-triazina-1,3,5-(2H,4H,6H)trietanol (N,N',N''-tris(2
hidroxipropil)hexahidrotriazina, denominado en lo sucesivo
15 como TTT). TTT se produce mediante la condensación de 1-aminopropan-2-ol con formaldehído (en la relación molar de 1:1). Grotan® OX y Grotan® WS muestran buena eficacia en la neutralización química de H₂S.

El problema resuelto mediante la presente invención es
20 proporcionar composiciones que eliminan compuestos de azufre de las corrientes de proceso, más precisamente también de aquellas corrientes de proceso que preferentemente contienen poco o nada de agua, incluidas corrientes de proceso líquidas y gaseosas (tales como, en
25 particular, corrientes de proceso de hidrocarburos). Se desean composiciones para el atrapamiento de H₂ que tengan una eficacia mejorada y ventajas en su aplicación que adicionalmente sean también más económicas.

Se ha descubierto sorprendentemente ahora que este
30 problema se resuelve mediante el uso, en la eliminación de los compuestos de azufre de corrientes de proceso

a) uno o más productos de condensación de 1-aminopropan-2-ol y formaldehído y

b) monoetilenglicol,

en la que la relación en peso usada de a):b) está en el intervalo de 5:95 a 70:30. Los componentes a) y b) se utilizan preferentemente de acuerdo con la invención en forma de una composición que comprende a) y b), en el que el componente a) está presente en una cantidad de 5 a 70% en peso y el componente b) está presente en una cantidad de 30 a 95% en peso, en cada caso basado en el peso de la composición.

La invención está basada, entre otras cosas, en el hecho de que se ha descubierto que la eficacia de los productos de condensación del 1-aminopropan-2-ol y formaldehído en la eliminación de los compuestos de azufre de las corrientes de proceso puede aumentar significativamente con la adición de monoetilenglicol. Además, es una ventaja que, en las composiciones de acuerdo con la invención, la proporción del componente b) no afecta negativamente propiedades del producto tales como la capacidad de manipulación y el punto de inflamación. Incluso en el caso del producto de condensación N,N',N''-tris(2-hidroxipropil)hexahidrotriazina, que ya funciona bien cuando se utiliza en solitario, hay un aumento en la actividad cuando se añade monoetilenglicol. Aunque mediante la adición de propilenglicol se pueda conseguir una cierta mejora en la actividad, esta mejora, sin embargo es notablemente inferior en comparación con la realizada con monoetilenglicol.

En un primer aspecto, la invención se refiere por tanto al uso de una composición que comprende

a) uno o más productos de condensación de 1-aminopropan-2-ol y formaldehído y

b) monoetilenglicol,

5 en el que el componente a) está presente en una cantidad de 5 a 70% en peso y el componente b) está presente en una cantidad de 30 a 95% en peso, en cada caso basado en el peso de la composición,

En la eliminación de compuestos de azufre de corrientes de proceso.

10 El componente a) es un producto de condensación de 1-aminopropan-2-ol y formaldehído, o una mezcla de dichos productos de condensación. Preferentemente, el producto de condensación se produce haciendo reaccionar 1-aminopropan-2-ol y formaldehído en la relación molar 1:0.8 a 1:1.8,
15 preferentemente en la relación molar 1:0.9 a 1:1.6.

En una primera modalidad preferida, el producto de condensación es 3,3'-metilenbis[5-metiloxazolidina], es decir el producto de condensación de formaldehído y 1-aminopropan-2-ol en la relación molar 3:2. En este caso se
20 prefiere que el componente a) sea 3,3'-metilenbis[5-metiloxazolidina]. En esta primera modalidad preferida, presente preferiblemente el componente a) está presente en una cantidad de 20 a 60% en peso, y el componente b) está presente en una cantidad de 40 a 80% en peso.

25 Especialmente preferentemente, en la primera modalidad preferida, el componente a) está presente en una cantidad de 30 a 50% en peso y el componente b) está presente en una cantidad de 50 a 70% en peso, en el que, en particular, el componente a) está presente en una cantidad de
30 aproximadamente un 40% en peso y el componente b) está presente en una cantidad de aproximadamente un 60% en peso.

Esta primera modalidad preferida en la que el componente a) comprende 3,3'-metilenbis[5-metiloxazolidina] y preferentemente el componente a) es 3,3'-metilenbis[5-metil-oxazolidina], en el que, particularmente
5 preferentemente, el componente a) está presente en una cantidad de 30 a 50% en peso y el componente b) está presente en una cantidad de 50 a 70%, es por tanto especialmente ventajosa ya que el sorprendente efecto de disminuir el contenido de compuestos de azufre se produce
10 después de un tiempo de exposición corto y el refuerzo del efecto del contenido de monoetilenglicol es especialmente intenso (véanse los Ejemplos 6 a 8 y, en particular, el Ejemplo 7).

En esta primera modalidad preferida, se prefiere
15 además que la composición comprenda menos el 10% en peso de agua, preferentemente menos del 5% en peso de agua, en particular menos del 2% en peso de agua, tal como menos 1% en peso de agua.

Especialmente, se da preferencia por tanto al uso de
20 una composición que consiste de a) aproximadamente un 40% en peso de 3,3'-metilenbis[5-metiloxazolidina] y b) aproximadamente un 60% en peso de monoetilenglicol.

En una segunda modalidad preferida, el producto de condensación es N,N',N''-tris(2-
25 hidroxipropil)hexahidrotriazina, es decir el producto de condensación de formaldehído y 1-aminopropan-2-ol en la relación molar 3:3 (1:1), en el que el componente a) es preferentemente N,N',N''-tris(2-
hidroxipropil)hexahidrotriazina. En esta segunda modalidad
30 preferida, la comprende preferentemente de 2 a 25% en peso de agua, más preferentemente de 5 a 20% en peso de agua, en

particular de 10 a 15% en peso de agua, tal como un 12% en peso de agua.

Además, en esta segunda modalidad preferida, se prefiere que el componente a) está presente en una cantidad
5 de 35 a 60% en peso y el componente b) está presente en una cantidad de 30 a 50% en peso, en la que preferentemente el componente a) está presente en una cantidad de 40 a 55% en peso y el componente b) está presente en una cantidad de 35 a 45% en peso, en el que, en particular el componente a)
10 está presente en una cantidad de aproximadamente un 48% en peso y el componente b) está presente en una cantidad de aproximadamente un 40% en peso.

En todas las modalidades de la invención, es ventajoso cuando la composición no comprende una dialquilhidroxiamina de fórmula $RR'NOH$, en la que R y R', independientemente
15 entre sí, se seleccionan de grupos alquilo C_1 a C_{10} lineales, ramificados y cíclicos.

Además es ventajoso cuando la composición no contiene un aditivo seleccionado entre urea, derivados de urea,
20 aminoácidos, guanidina y derivados de guanidina.

La corriente de proceso se selecciona preferentemente entre corrientes de proceso líquidas y gaseosas.

Preferentemente, la corriente de proceso contiene como máximo un 40% en peso de agua, más preferentemente como
25 máximo 35% en peso de agua, especialmente preferentemente como máximo 30% en peso de agua, tal como máximo un 25% en peso de agua, o como máximo un 20% en peso, o como máximo un 15% en peso, por ejemplo como máximo un 10% en peso, o como máximo 5% en peso, por ejemplo como máximo un 1% en
30 peso, de agua.

Los campos de uso son, entre otros, plantas de biogás, el transporte de petróleo y de gas natural, el procesamiento, almacenamiento y transporte de transportadores de energía fósil, y la eliminación del H_2S liberado por bacterias sulfatorreductoras en condiciones anaerobias. Los ejemplos de corrientes que contienen o productos de H_2S son petróleo, crudo de petróleo, aceite mineral, aceite de calentamiento, aceite diésel, asfalto, residuos de destilación, fluido de perforación, y agua residual. Se da especial importancia al uso de acuerdo con la invención de las composiciones en las corrientes de proceso que son corrientes de hidrocarburos. Preferentemente, la corriente de proceso es una corriente de hidrocarburos líquida o gaseosa.

El compuesto de azufre, para cuya eliminación se utiliza la composición descrita, se selecciona entre sulfuro de hidrógeno, sulfuros inorgánicos y orgánicos, mercaptanos y mercáptidos, en la que la composición se utiliza preferentemente en la eliminación de sulfuro de hidrógeno de las corrientes de proceso.

En un segundo aspecto, la invención se refiere a un método para eliminar uno o más compuestos de azufre de una corriente de proceso, en la que la corriente de proceso que contiene el compuesto de azufre se pone en contacto con una composición que comprende

- a) uno o más productos de condensación de 1-aminopropan-2-ol y formaldehído y
- b) monoetilenglicol,

en el que el componente a) está presente en una cantidad de 15 a 70% en peso y el componente b) está

presente en una cantidad de 30 a 85% en peso, en cada caso basado en el peso de la composición.

De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención, es posible añadir los componentes a) y b) a las corrientes de proceso por separado en dicha relación de peso. En correspondencia, la invención también se refiere al uso de a) uno o más productos de condensación de 1-aminopropan-2-ol y formaldehído, y b) monoetilenglicol, en el que la relación de peso usada de a):b) está en el intervalo de 5:95 a 70:30, en la eliminación de compuestos de azufre procedente de las corrientes de proceso.

De acuerdo con la invención, en cualquier caso se prefiere usar, de acuerdo con el primer y el segundo aspectos, composiciones que comprenden los componentes a) y b). Estas composiciones tienen una baja viscosidad, y ofrecen ventajas con respecto al ahorro de costes, eficacia económica, estabilidad al frío, y comportamiento del flujo.

Las ventajas de la invención se verán, en particular, en los siguientes ejemplos. Los porcentajes, salvo que se indique lo contrario, se refieren al peso.

Ejemplos

1. Productos de condensación usados

Grotan® OX:

El producto de reacción de isopropanolamina y paraformaldehído (91%) se forma en la relación molar 2:3. En este caso se forma 3,3'-metilenbis(5-metiloxazolidina). El agua de reacción y el agua del paraformaldehído se eliminan por destilación.

Grotan® WS:

El producto de reacción se forma a partir de isopropanolamina y paraformaldehído (91%) en la relación

molar 3:3 (1:1). Esto forma α,α',α'' -trimetil-1,3,5-triazina-1,3,5-(2H,4H,6H)- trietanol (N,N',N''-tris(2-hidroxipropil)hexahidrotriazina, TTT). El agua de reacción y el agua del paraformaldehído permanecen en el producto.

5 El contenido de TTT es aproximadamente un 80% en peso.

2. Método: Determinación de la concentración de sulfuro (basado en IP 570, determinación de sulfuro de hidrógeno en aceite mineral)

10 - Acción de diferir los agentes de captura de azufre sobre la muestra a varias temperaturas y para diferentes tiempos

- Dilución de la muestra con alquilbenceno para llegar al intervalo de trabajo lineal del sistema de análisis

15 - Inyección de la muestra en investigación (incluido al agente de captura de azufre) dentro del sistema de análisis

20 - Adición de ácido (H_3PO_4 2 M en agua) y opcionalmente calentar la muestra analítica en el sistema de análisis

- Expulsión cuantitativa del sulfuro de hidrógeno resultante en el sistema de análisis mediante aire y transferencia del sulfuro de hidrógeno a un electrodo de medida electroquímico en el aparato de análisis

25 - El sulfuro de hidrógeno genera, en el electrodo de medida electroquímico, una señal de medida que es proporcionar a la respectiva cantidad de sulfuro de hidrógeno

30 - Mediante un software de evaluación, el área del pico resultante (compuesta de la intensidad de la señal medida frente al tiempo) se determinó y se convirtió en

una constante de sulfuro, sobre la base de una línea de calibración

3. Estudio de varios productos de condensación de formaldehído, glicoles, y mezclas de los mismos

5 Para mostrar las ventajas de las composiciones utilizadas de acuerdo con la invención, se realizó un ensayo sobre la acción que varios componentes tienen sobre la eliminación de H_2S en alquil C_{10-13} benceno (concentración de azufre 200 ppm). Con este fin, las muestras se
10 calentaron a $50^\circ C$ y las composiciones se utilizaron en una cantidad, en cada caso, de 1000 ppm, en el que en la tabla siguiente, para las mezclas de producto de condensación y glicol (monoetilenglicol y propilenglicol), se indica en cada caso la relación de peso. Los resultados, para el caso
15 de la reducción en el contenido de H_2S tras exposición durante 2 o 24 horas, se indican en la Tab. 1.

20

25

30

Tab. 1

N.º	Composición	2 h	24 h
1*	Monoetilenglicol	2.3%	5.8%
2*	Grotan® OX	7.9%	17.8%
3*	Grotan® OX + Monoetilenglicol (9:1)	9.7%	24.5%
4*	Grotan® OX + Monoetilenglicol (8:2)	18.7%	-
5	Grotan® OX + Monoetilenglicol (6:4)	21.9%	82.6%
6	Grotan® OX + Monoetilenglicol (1:1)	23.3%	86.1%
7	Grotan® OX + Monoetilenglicol (4:6)	25.4%	88.0%
8	Grotan® OX + Monoetilenglicol (3:7)	21.5%	93.6%
9	Grotan® OX + Monoetilenglicol (2:8)	22.3%	97.5%
10	Grotan® OX + Monoetilenglicol (1:9)	14.6%	99.4%
11*	Grotan® OX + Propilenglicol (4:6)	13.8%	34.0%
12*	Grotan® WS	14.0%	72.4%
13	Grotan® WS + Monoetilenglicol (6:4)	25.0%	88.9%

* Comparación

- Experimento no realizado

Los resultados verifican que el monoetilenglicol y los productos de condensación de 1-aminopropan-2-ol y formaldehído (Grotan® OX y Grotan® WS) en cada caso independientemente, reducen el contenido de H₂S solo de

forma insuficiente, y más precisamente, no solo para el tiempo de exposición de 2 h, sino también para el tiempo de exposición de 24 h (experimentos comparativos 1, 2 y 12). Los mismo se aplica a las composiciones que consisten en Grotan® OX y monoetilenglicol en las relaciones de peso 9:1 y 8:2 (experimentos comparativos 3 y 4), es decir, que tienen una pequeña fracción de monoetilenglicol, y también a composiciones que consisten en Grotan® OX y propilenglicol (experimento comparativo 11).

En contraste, las composiciones de acuerdo con la invención que consisten de i) producto de condensación de 1-aminopropan-2-ol y formaldehído (Grotan® OX o Grotan® WS) y ii) monoetilenglicol actúan sorprendentemente notablemente mejor cuando el contenido de monoetilenglicol es mayor del 20% en peso (experimentos 5 a 10 y 13). En el caso de las composiciones de acuerdo con la invención que consisten de i) Grotan® OX y ii) monoetilenglicol, para un tiempo de exposición de solo 2 h, se comprueba que una composición que consiste en Grotan® OX y monoetilenglicol en la relación de peso 4:6 (experimento 7) ya actúa bien (reduciendo el contenido de H₂S en un 25.4%), y para un tiempo de exposición de 24 h, la reducción es incluso del 88%. En el caso de un tiempo de exposición notablemente mayor de 24 h, por el contrario, una mezcla que consiste de Grotan® OX y monoetilenglicol en la relación de peso 1:9 (experimento 10) actuó de forma excelente (reducción del 99.4%).

4. Composición especialmente preferida

Para la producción de la composición especialmente preferida que consiste de a) 40% en peso de 3,3'-metilenbis-[5-metiloxazolidina] y b) 60% en peso de

monoetilenglicol, se introdujo el monoetilenglicol y se añadió Grotan® OX. Después de una corta agitación, se obtuvo una solución incolora transparente que tenía las siguientes propiedades (Tab. 2).

5

Tab. 2

10

Aspecto	Solución incolora transparentes
Número de color Hazen	11
Densidad a 20°C, g/ml	1.108
Refracción a 20°C	1.457
Escisión HCHO, %	17.9

La capacidad de almacenamiento de esta composición se estudió almacenando mezclas durante 1 mes a 25°C o 40°C en frascos de PE (Tab. 3):

15

Tab. 3

20

25

30

Después de 1 mes de almacenamiento a	25°C	40°C
Aspecto	claro, ligeramente amarillento	amarillo claro
Número de color Hazen	29	70
Densidad a 20°C, g/ml	1.108	1.108
Refracción a 20°C	1.457	1.457
Escisión HCHO, %	17.7	17.8
Reducción del contenido de H ₂ S, 2 h, %	26.0	27.9
Reducción del contenido de H ₂ S, 24 h, %	87.5	87.4

Los resultados de la Tab. 3 indican que esta composición especialmente preferida no tiene pérdida de

actividad de reducción del contenido de H_2S incluso tras almacenamiento durante un mes a temperatura elevada a 40°C .

Se hace constar que con relación a esta fecha, el mejor método conocido por la solicitante para llevar a la
5 práctica la citada invención, es el que resulta claro de la presente descripción de la invención.

10

15

20

25

30