



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0711903-8 A2**

(22) Data de Depósito: 18/05/2007  
(43) Data da Publicação: 10/07/2012  
(RPI 2166)



(51) *Int.Cl.:*  
B01D 53/14  
B01D 53/62

**(54) Título:** PRÉ-MISTURA E PROCESSO PARA PRODUZIR UM MEIO DE ABSORÇÃO PARA REMOVER GASES ÁCIDOS DE CORRENTES DE FLUIDO

**(30) Prioridade Unionista:** 19/05/2006 EP 06114244.4

**(73) Titular(es):** Basf Se

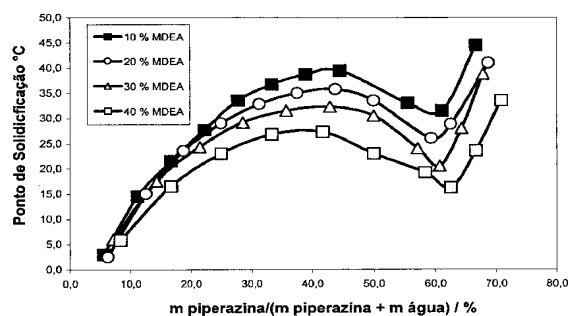
**(72) Inventor(es):** Norbert Asprion

**(74) Procurador(es):** Momsen, Leonardos & CIA.

**(86) Pedido Internacional:** PCT EP2007054836 de 18/05/2007

**(87) Publicação Internacional:** WO 2007/135100de 29/11/2007

**(57) Resumo:** PRÉ-MISTURA E PROCESSO PARA PRODUZIR UM MEIO DE ABSORÇÃO PARA REMOVER GASES ÁCIDOS DE CORRENTES DE FLUÍDO. Uma pré-mistura para preparar um absorvente para remover gases ácidos de correntes de fluido é descrita. A pré-mistura compreende pelo menos uma alcanolamina, piperazina e água, a pré-mistura tendo um teor de amina total maior do que 65% em peso e a relação molar de água para piperazina na pré-mistura sendo 1,6 a 4,8. A pré-mistura é caracterizada pelo um ponto de solidificação baixo. Ela é diluída com água e/ou alcanolamina para dar o absorvente pronto para uso.



## “PRÉ-MISTURA E PROCESSO PARA PRODUIR UM MEIO DE ABSORÇÃO PARA REMOVER GASES ÁCIDOS DE CORRENTES DE FLUIDO”

### Descrição

5                   A presente invenção refere-se a uma pré-mistura para produzir um meio de absorção para remover gases ácidos de correntes de fluido, e a um processo de produzir um meio de absorção.

                  Em numerosos processos da indústria química, as correntes de fluido ocorrem que compreendem gases ácidos tais como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  
10   HCN, COS ou mercaptanos, por exemplo. Estas correntes de fluido podem ser, por exemplo, correntes de gás tais como gás natural, gás de refinaria, gás de síntese, gás de chaminé, ou gases de reação formados na compostagem de materiais de refugo compreendendo substâncias orgânicas.

                  Remoção dos gases ácidos é de particular importância por  
15   diferentes razões. O teor de composto de enxofre de gás natural deve ser reduzido por medidas de preparação apropriadas diretamente na fonte de gás natural, uma vez que os compostos de enxofre, na água que é freqüentemente arrastada pelo gás natural, também forma ácidos que são corrosivos. Para transportar o gás natural em um gasoduto, conseqüentemente valores  
20   limitantes pré-ajustados de impurezas sulfurosas devem ser encontrados. Os gases de reação formados na oxidação de materiais orgânicos tais como, por exemplo, resíduos orgânicos, carvão ou óleo mineral, ou na compostagem de materiais de resíduos compreendendo substâncias orgânicas, devem ser removidos a fim de prevenir a emissão de gases que danificam o meio natural  
25   ou podem afetar o clima.

                  Para remover gases ácidos, usa-se depuração com soluções de bases inorgânicas ou orgânicas. Quando gases ácidos são dissolvidos no meio de absorção, íons formam com as bases. O meio de absorção pode ser regenerado por expansão para uma pressão menor ou por extração, as espécies

iônicas retro- reagindo para formar gases ácidos e/ou sendo extraídos por vapor. Após o processo de regeneração o meio de absorção pode ser utilizado novamente.

Para remover CO<sub>2</sub> de gases de chaminé, EP-A 879 631  
5 recomenda uma solução de amina aquosa que compreende uma amina secundária e uma amina terciária, cada uma em concentrações de 10 a 45% em peso.

O meio de absorção descrito na Patente US 4.336.233 é  
10 provido na prática. Este é uma solução aquosa de metildietanolamina (MDEA) e piperazina como acelerador de absorção ou ativador. O líquido de depuração descrito na mesma compreende 1,5 a 4,5 mol/l de metildietanolamina (MDEA) e 0,05 a 0,8 mol/L, preferivelmente até 0,4 mol/l, de piperazina.

WO 03/009924 descreve um processo para remover gases  
15 ácidos de uma corrente de gás, em que uma corrente de gás compreendendo os gases ácidos em que a soma de pressões parciais dos gases ácidos não excedem 1500 mbar é contatada em uma etapa de absorção com um meio de absorção aquoso e usa-se um meio de absorção que compreende pelo menos uma alcanolamina terciária e piperazina em uma concentração de pelo menos  
20 8% em peso do meio de absorção.

WO 00/66249 descreve um meio de absorção para remover gases ácidos que compreende uma solução aquosa tendo mais do que 1 mol/L de piperazina e 1,5 a 6 mol de metildietanolamina.

As soluções aquosas compreendem uma fração elevada de  
25 água. Em transporte do meio de absorção para a unidade de tratamento de gás, tentativas são feitas para manter a fração de água tão baixa quanto possível a fim de minimizar custos de transporte. Embora seja possível em princípio transportar metildietanolamina pura e piperazina pura, piperazina é um sólido em temperaturas ambiente; seus pós têm uma ação sensibilizante. Para

dissolver piperazina sólida, dispositivos de mistura são requeridos, tais como agitadores ou bombas compatíveis com sólidos e se apropriado fontes de calor. Em adição, medidas de segurança para o pessoal de suporte devem ser providas, por exemplo, extratores e equipamento protetor completo. Tais facilidades não estão geralmente presentes nos locais das unidades de tratamento de gás.

Tentativas já foram feitas para produzir pré-misturas concentradas que têm um maior teor de amina total do que meio de absorção pronto para uso. A pré-mistura pode ser diluída com água na unidade de tratamento de gás. O transporte de tais pré-misturas concentradas, entretanto, é feito com mais dificuldade pelo fato que piperazina começa a cristalizar fora das soluções concentradas mesmo em uma temperatura comparativamente alta. Se a piperazina começou a cristalizar, a pré-mistura já não pode ser bombeada e os recipientes contaminados devem ser limpos de uma maneira complexa. A piperazina pode apenas ser redissolvida por uma ou mais das medidas acima descritas. É óbvio que uma pré-mistura é mais útil quando mais baixo for o ponto de sua solidificação.

O objeto da invenção é, portanto, especificar uma pré-mistura concentrada para um meio de absorção que compreende piperazina e pelo menos uma alcanolamina, cujo ponto de solidificação é o mais baixo possível.

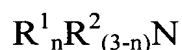
Verificou-se agora que o ponto de solidificação da pré-mistura é fortemente dependente na relação molar de água para piperazina na pré-mistura e que o ponto de solidificação tem um mínimo sob condições definidas.

O objeto é alcançado de acordo com a invenção para uma pré-mistura para produzir um meio de absorção para remover gases ácidos de correntes de fluido, cuja pré-mistura compreende pelo menos uma alcanolamina, piperazina e água, em que a pré-mistura tem um teor de amina total maior que 65% em peso, e a relação molar de água para piperazina na

pré-mistura é 1,6 para 4,8, preferivelmente 1,6 para 3,9, mais preferivelmente 1,6 para 3,45, e o mais preferível 1,6 para 3,35.

Para uso na pré-mistura de acordo com a invenção, todas alcanolamina são apropriadas que são geralmente usadas para remover gases ácidos de correntes de fluido. Estas abrangem, por exemplo, monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA), dietiletolamina (DEEA), metildietanolamina (MDEA), metildiisopropanolamina (MDIPA) ou misturas das mesmas.

Alcanolaminas apropriadas são, em particular, aquelas de uma fórmula geral:



onde  $R^1$  é hidróxi- $C_2$ - $C_3$ -alquila,  $R^2$  é  $C_1$ - $C_3$ -alquila e  $n$  é um inteiro de 1 a 3, preferivelmente de 1 ou 2, mais preferível 2.

Dentre estas, preferência é dada a metildietanolamina e metildiisopropanolamina, metildietanolamina sendo mais preferida.

Alcanolaminas apropriadas são, além disso, alcanolaminas primárias (isto é, aquelas que têm um grupo amino primário), em que um átomo de carbono terciário é ligado ao grupo amino. Dentre estes, 2-amino-2-metilpropanol (2-AMP) é preferido.

A relação em peso de alcanolamina para piperazina na pré-mistura da invenção não é crítica, mas geralmente é 1:7 a 28:1, particularmente preferível 1:1,5 a 28:1.

O teor de amina total da pré-mistura de acordo com a invenção é maior que 65% em peso, preferivelmente maior do que 70% em peso, e particularmente preferível maior do que 75% em peso. Teor de amina total é tomado para significar a soma do peso da alcanolamina e piperazina baseada no peso total da pré-mistura.

Na escala industrial, piperazina é geralmente obtida na produção de várias etilenoaminas como um dos produtos de valor. Neste caso

a síntese é baseada na reação de dicloreto de etileno (processo EDC) ou monoetanolamina (processo MEOA) com amônia. Outros produtos copulados desta reação são etilenodiamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina e etilenoaminas superiores, lineares e cíclicas, e também adicionalmente aminoetiletanolamina no processo MEOA. A mistura de produto de etilenoamina é geralmente purificada e separada na produção industrial através de uma cascata de colunas em operação contínua. Primeiro, neste caso, a amônia é retirada em uma coluna pressurizada, depois disso a água de processo formada é destilada. Na maioria destes processos uma solução de piperazina aquosa é obtida tendo uma concentração de 50 a 75% em peso, geralmente cerca de 67% em peso. A relação molar de água para piperazina em 67% de potência por solução em peso é cerca de 2,25. Tais soluções aquosas são materiais de partida particularmente preferidos para produzir a pré-mistura da invenção. A solução de piperazina aquosa é misturada apenas com a quantidade desejada de alcanolamina e, se apropriado, pequenas quantidades de água. A produção complexa de piperazina sólida não é requerida.

A pré-mistura da invenção geralmente tem um ponto de solidificação abaixo de 40°C, preferivelmente abaixo de 35°C, geralmente 15 a 30°C. Pode ser transportada e armazenada sem problemas em vasos aquecidos e/ou isolados termicamente em longas distâncias.

A pré-mistura da invenção pode compreender ainda componentes funcionais tais como estabilizadores, em particular oxidantes, ver, por exemplo, DE 102004011427, ou inibidores de corrosão.

Para produção do meio de absorção pronto para uso, a pré-mistura da invenção é diluída com as quantidades desejadas de água e se apropriado alcanolamina. Convenientemente, uso é feito da mesma alcanolamina como está presente na pré-mistura. Obviamente, para diluir a pré-mistura, uma solução de alcanolamina aquosa pode também ser usada. O

meio de absorção pronto para uso tipicamente tem um teor de amina total menor que 70% em peso, por exemplo, menor que 65% em peso, geralmente menor que 60% em peso, por exemplo 35 a 55% em peso.

5 Para preparar um meio de absorção para a partida de uma unidade de tratamento de gás pela primeira vez, a pré-mistura de acordo com a invenção é misturada com aquelas quantidades de água e alcanolamina que estabelecem as concentrações desejadas de piperazina e alcanolamina na mistura acabada.

10 A pré-mistura da invenção também pode ser usada para substituir perdas de alcanolamina e/ou piperazina. Perdas de alcanolamina e/ou piperazina ocorrem durante operação de uma unidade de tratamento de gás por várias razões, em particular devido aos vazamentos, decomposição ou porque traços de alcanolamina e/ou piperazina são removidos juntos com o gás tratado. No caso de meio de absorção que é planejado para substituir  
15 perdas, é necessário levar em consideração as volatilidades e/ou taxas de decomposição diferindo de piperazina e alcanolamina. Uma vez que piperazina é geralmente mais volátil que a alcanolamina, uma quantidade relativamente alta deve ser adicionada em operação. Neste caso, a pré-mistura da invenção é diluída apenas com água ou uma quantidade menor de  
20 alcanolamina que corresponde à composição teórica do meio de absorção.

A invenção será ilustrada em mais detalhes pelas figuras em anexo e os exemplos em seguida.

Figura 1 mostra os pontos de solidificação de misturas ternárias de metildietanolamina/piperazina/água como uma função da relação  
25 de piperazina-água para vários teores de metildietanolamina.

#### Exemplo 1

Misturas ternárias de metildietanolamina/piperazina/água foram preparadas tendo teores de metildietanolamina de 10,20 e 40% em peso. A fração de peso de piperazina, baseada na soma de piperazina e água,

foi variada de 5 a 70% em peso. As temperaturas das misturas preparadas em que formação de sólidos foi primeiro observável foram determinadas. Os resultados são mostrados na Figura 1. Pode ser visto que em um teor de cerca de 62% em peso de piperazina, baseado na soma de piperazina e água, as misturas têm um ponto de solidificação mínimo.

### Exemplo 2

Misturas ternárias foram preparadas de metildietanolamina (MDEA)/ piperazina (PIP)/água tendo uma razão de peso de metildietanolamina/ piperazina de 1:1,2:1,3:1 e 1,5:1 e teores de água diferindo, e os pontos de solidificação das misturas deste modo produzidas foram determinados. As composições (em % em peso), a relação molar água/piperazina  $X(\text{H}_2\text{O}/\text{PIP})$  e pontos de solidificação (em °C) estão resumidos na tabela abaixo. Os pontos de solidificação são relatados como o resultado de três medições individuais e como média.

| MDEA:PIP=1:1 |      |      |                                    |                        |      |      |       |
|--------------|------|------|------------------------------------|------------------------|------|------|-------|
| MDEA         | PIP  | Água | $X(\text{H}_2\text{O}/\text{PIP})$ | Ponto de solidificação |      |      | MÉDIA |
| 33,3         | 33,3 | 33,3 | 4,78                               | 28,0                   | 28,0 | 28,5 | 28,2  |
| 35,5         | 35,5 | 29,0 | 3,92                               | 24,5                   | 25,0 | 25,0 | 24,8  |
| 37,5         | 37,5 | 25   | 3,19                               | 18,0                   | 18,5 | 18,5 | 18,3  |
| 39,4         | 39,4 | 21,2 | 2,58                               | 21,0                   | 20,5 | 21,0 | 20,8  |
| 41,2         | 41,2 | 17,6 | 2,05                               | 28,5                   | 28,5 | 28,5 | 28,5  |

| MDEA:PIP=1,5:1 |      |      |                                    |                        |      |      |       |
|----------------|------|------|------------------------------------|------------------------|------|------|-------|
| MDEA           | PIP  | Água | $X(\text{H}_2\text{O}/\text{PIP})$ | Ponto de solidificação |      |      | MÉDIA |
| 42,8           | 28,6 | 28,6 | 4,78                               | 21,0                   | 20,5 | 21,0 | 20,8  |
| 45,2           | 30,1 | 24,7 | 3,92                               | 16,5                   | 16,0 | 16,0 | 16,2  |
| 47,4           | 31,6 | 21,0 | 3,19                               | 7,5                    | 7,0  | 7,5  | 7,3   |
| 49,4           | 32,9 | 17,7 | 2,58                               | 10,0                   | 10,0 | 10,0 | 10,0  |
| 51,2           | 34,1 | 14,7 | 2,05                               | 17,0                   | 16,0 | 16,0 | 16,3  |

| MDEA:PIP=2:1 |      |      |                                    |                                                                    |      |      |       |
|--------------|------|------|------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|------|------|-------|
| MDEA         | PIP  | Água | $X(\text{H}_2\text{O}/\text{PIP})$ | Ponto de solidificação                                             |      |      | MÉDIA |
| 50           | 25   | 25   | 4,78                               | 16,0                                                               | 16,5 | 16,0 | 16,2  |
| 52,4         | 26,2 | 21,4 | 3,92                               | 11,0                                                               | 11,0 | 11,5 | 11,2  |
| 54,5         | 27,3 | 18,2 | 3,19                               | sem cristalização<br>de -20°C muito viscoso<br>-40°C sólido vítreo |      |      |       |
| 56,5         | 28,3 | 15,2 | 2,58                               |                                                                    |      |      |       |
| 58,3         | 29,2 | 12,5 | 2,05                               |                                                                    |      |      |       |

| MDEA:PIP=3:1 |      |      |                         |                                                                    |
|--------------|------|------|-------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| MDEA         | PIP  | Água | X(H <sub>2</sub> O/PIP) | Ponto de solidificação                                             |
| 60,0         | 20,0 | 20,0 | 4,78                    | sem cristalização<br>de -20°C muito viscoso<br>-40°C sólido vítreo |
| 62,3         | 20,7 | 17,0 | 3,92                    |                                                                    |
| 54,5         | 27,3 | 18,2 | 3,19                    |                                                                    |
| 56,5         | 28,3 | 15,2 | 2,58                    |                                                                    |
| 58,3         | 29,2 | 12,5 | 2,05                    |                                                                    |

### Exemplo 3

Exemplo 2 foi repetido, mas foram usadas misturas ternárias de metildiisopropanolamina (MDIPA)/piperazina (PIP)/água tendo uma relação em peso de metildiisopropanolamina /piperazina de 1:1. As composições ( em % em peso), a relação molar água/piperazina X(H<sub>2</sub>O/PIP) e os pontos de solidificação (em °C) estão resumidos na tabela abaixo.

| MDIPA:PIP=1:1 |      |      |                         |                        |      |      |       |
|---------------|------|------|-------------------------|------------------------|------|------|-------|
| MDIPA         | PIP  | Água | X(H <sub>2</sub> O/PIP) | Ponto de solidificação |      |      | MÉDIA |
| 33,3          | 33,3 | 33,3 | 4,78                    | 36,0                   | 35,0 | 36,0 | 35,7  |
| 35,5          | 35,5 | 29,0 | 3,92                    | 33,0                   | 33,0 | 33,0 | 33,0  |
| 37,5          | 37,5 | 25   | 3,19                    | 29,0                   | 29,0 | 29,0 | 29,0  |
| 39,4          | 39,4 | 21,2 | 2,58                    | 26,0                   | 26,0 | 27,0 | 26,3  |
| 41,2          | 41,2 | 17,6 | 2,05                    | 34,0                   | 35,0 | 34,0 | 34,3  |

### Exemplo 4

Exemplo 2 foi repetido, mas foram usadas misturas ternárias de 2-amino-2-metil-propanol (2-AMP)/piperazina (PIP)/água tendo uma relação em peso de 2-amino-2-metil-propanol /piperazina de 1:1. As composições ( em % em peso), a relação molar água/piperazina X(H<sub>2</sub>O/PIP) e os pontos de solidificação (em °C) estão resumidos na tabela abaixo.

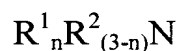
| 2-AMP:PIP=1:1 |      |      |                         |                        |      |      |       |
|---------------|------|------|-------------------------|------------------------|------|------|-------|
| 2-AMP         | PIP  | Água | X(H <sub>2</sub> O/PIP) | Ponto de solidificação |      |      | MÉDIA |
| 33,3          | 33,3 | 33,3 | 4,78                    | 29,0                   | 28,0 | 28,0 | 28,3  |
| 35,5          | 35,5 | 29,0 | 3,92                    | 21,0                   | 21,0 | 21,0 | 21,0  |
| 37,5          | 37,5 | 25   | 3,19                    | 18,0                   | 19,0 | 19,0 | 18,7  |
| 39,4          | 39,4 | 21,2 | 2,58                    | 26,0                   | 26,0 | 26,0 | 26,0  |
| 41,2          | 41,2 | 17,6 | 2,05                    | 32,0                   | 33,0 | 33,0 | 32,7  |

## REIVINDICAÇÕES

1. Pré-mistura para produzir um meio de absorção para remover gases ácidos de correntes de fluido, caracterizada pelo fato de que compreende pelo menos uma alcanolamina, piperazina e água, em que a pré-mistura tem um teor de amina total maior do que 65% em peso, e a relação molar de água para piperazina na pré-mistura é 1,6 a 4,8.

2. Pré-mistura de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a relação molar de água para piperazina na pré-mistura é 1,6 a 3,9.

3. Pré-mistura de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que a alcanolamina tem uma fórmula geral



onde  $R^1$  é hidróxi- $C_2$ - $C_3$ -alquila,  $R^2$  é  $C_1$ - $C_3$ -alquila e n é um inteiro de 1 a 3.

4. Pré-mistura de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que a alcanolamina é selecionado dentre metildietanolamina e metildiisopropanolamina.

5. Pré-mistura de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que a alcanolamina é uma alcanolamina primária, onde um átomo de carbono terciário está ligado a um grupo amina.

6. Pré-mistura de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que a alcanolamina é 2-amino-2-metil-propanol.

7. Pré-mistura de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que a relação em peso de alcanolamina para piperazina na pré-mistura é 1:7 a 28:1.

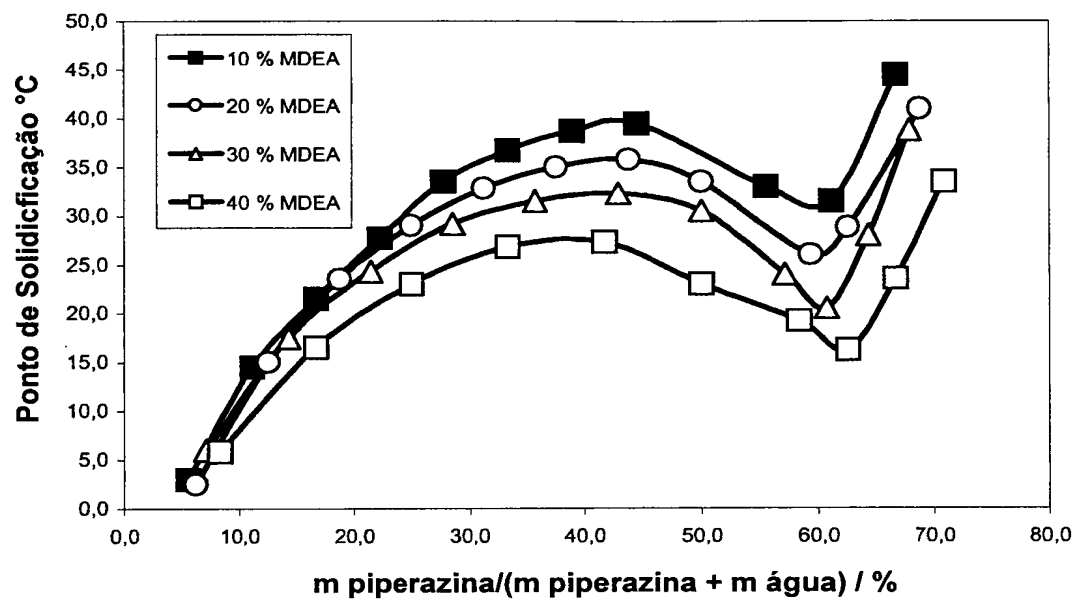
8. Pré-mistura de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que a relação em peso de alcanolamina para piperazina na pré-mistura é 1:3 a 28:1.

9. Pré-mistura de acordo com uma das reivindicações

precedentes, caracterizada pelo fato de que o teor de amina total é maior do que 70% em peso.

- 5                    10. Processo para produzir um meio de absorção para remover gases ácidos de correntes de fluido, caracterizado pelo fato de que uma pré-mistura como definida em uma das reivindicações precedentes é misturada com água e se apropriado com uma alcanolamina.

Fig. 1



RESUMO

“PRÉ-MISTURA E PROCESSO PARA PRODUZIR UM MEIO DE ABSORÇÃO PARA REMOVER GASES ÁCIDOS DE CORRENTES DE FLUIDO”

5                    Uma pré-mistura para preparar um absorvente para remover gases ácidos de correntes de fluido é descrita. A pré-mistura compreende pelo menos uma alcanolamina, piperazina e água, a pré-mistura tendo um teor de amina total maior do que 65% em peso e a relação molar de água para piperazina na pré-mistura sendo 1,6 a 4,8. A pré-mistura é caracterizada pelo  
10 um ponto de solidificação baixo. Ela é diluída com água e/ou alcanolamina para dar o absorvente pronto para uso.