

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 443 307**

51 Int. Cl.:

**B01D 53/14**

(2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.02.2010** **E 10701558 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2013** **EP 2391435**

54 Título: **Absorbente que comprende aminas cíclicas para la eliminación de gases ácidos**

30 Prioridad:

**02.02.2009 EP 09151885**

**29.04.2009 EP 09159104**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**18.02.2014**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)**

**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**GARCIA ANDARCIA, HUGO RAFAEL;**

**LICHTFERS, UTE;**

**SIEDER, GEORG;**

**SPUHL, OLIVER y**

**BRUGHMANS, STEVEN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 443 307 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Absorbente que comprende aminas cíclicas para la eliminación de gases ácidos

La presente invención se refiere a un procedimiento para la eliminación de gases ácidos a partir de corrientes de fluido, en particular para la eliminación de dióxido de carbono de gases de combustión.

- 5 La eliminación de dióxido de carbono de gases de combustión es deseable por distintos motivos, pero en particular para la reducción de la emisión de dióxido de carbono, que se considera la causa principal del denominado efecto invernadero.

10 A escala industrial, para la eliminación de gases ácidos, tales como dióxido de carbono, de corrientes de fluido, se utilizan con frecuencia disoluciones acuosas de bases orgánicas, por ejemplo alcanolaminas, como absorbente. A este respecto, al disolver gases ácidos, a partir de la base y los componentes del gas ácido, se forman productos iónicos. El absorbente puede regenerarse mediante calentamiento, descompresión hasta una presión menor o arrastre, reaccionando de nuevo los productos iónicos dando gases ácidos y/o arrastrándose los gases ácidos por medio de vapor. Después del proceso de regeneración puede reutilizarse el absorbente.

15 Los gases de combustión presentan presiones parciales de dióxido de carbono muy bajas, dado que se producen por regla general a una presión próxima a la presión atmosférica y típicamente contienen del 3 al 20 % en volumen de dióxido de carbono. Aparte de fluidos tales como gas natural o gas de síntesis, los gases de combustión contienen además oxígeno. El oxígeno se disuelve en pequeñísimas cantidades también en el absorbente y, en el mismo, a temperaturas elevadas, puede llevar a la degradación de la amina. Un absorbente para la separación de dióxido de carbono de gases de combustión debe satisfacer los siguientes criterios: (i) capacidad suficiente en el caso de pequeñas presiones parciales de CO<sub>2</sub>; (ii) velocidad de absorción suficientemente rápida en el caso de pequeñas presiones parciales de CO<sub>2</sub>; (iii) estabilidad frente a oxígeno; (iv) baja presión de vapor para reducir las pérdidas de disolvente; y (v) baja demanda de energía para la regeneración del absorbente.

25 Con el nombre Fluor Econamine se conoce una tecnología a base de monoetanolamina (MEA) para la separación de dióxido de carbono de gases de combustión (véase por ejemplo Second National Conference on Carbon Sequestration, National Energy Technology Department of Energy, Alexandria VA, EE.UU., 5-8 de mayo de 2003, con el título: Fluor's Econamine FG PlusSM Technology; An Enhanced Amine-Based CO<sub>2</sub> Capture Process).

Mezclas de MDEA y piperazina se describen en la bibliografía como disolventes igualmente adecuados para la separación de CO<sub>2</sub> de gases de combustión (Closman, F.; Nguyen, T.; Rochelle, G.T; MDEA/Piperazine as a solvent for CO<sub>2</sub> capture, GHGT-9, Washington DC, EE.UU., 2008, 16 – 20 de noviembre).

30 Si bien las tecnologías a base de monoetanolamina se caracterizan por una alta reactividad entre la amina y dióxido de carbono, sin embargo, la alta reactividad va acompañada de manera desventajosa de una elevada entalpía de absorción y, por lo tanto, una alta demanda de energía para la regeneración. Otras alcanolaminas tales como, por ejemplo, dietanolamina o metildietanolamina, que presentan una menor demanda de energía para la regeneración, son adecuadas sólo relativamente debido a su cinética de reacción más lenta entre dióxido de carbono y amina para este objetivo de separación.

40 La patente US 4.096.085 da a conocer una disolución acuosa de N-metildietanolamina o dietanolamina protegida contra la corrosión para el tratamiento de gases ácidos. La disolución protegida frente a la corrosión contiene esencialmente de 10 a 2000 ppm de uno o varios compuestos de amina, tales como dietilentriamina, trietildiamina y piperazina, de 0 a 1000 ppm de cobre o de un compuesto que puede proporcionar iones de cobre y de 0 a 1000 ppm de azufre o de un compuesto que puede proporcionar átomos de azufre.

En el documento EP-A 538019 se describen disoluciones acuosas de aminas con impedimento estérico para la eliminación de dióxido de carbono de gases de combustión.

45 El documento WO 2007/144372 da a conocer un procedimiento para la eliminación de dióxido de carbono de una corriente de gas en la que la presión parcial del dióxido de carbono en la corriente de gas asciende a menos de 200 hPa, por ejemplo de gas de combustión, mediante la puesta en contacto con una disolución acuosa de una alcanolamina alifática terciaria, y un activador, en particular 3-metilaminopropilamina.

50 El documento WO 2005/087349 describe un procedimiento para la eliminación de dióxido de carbono de una corriente de gas en la que la presión parcial del dióxido de carbono en la corriente de gas asciende a menos de 200 hPa en el que la corriente de gas se pone en contacto con un absorbente líquido que comprende una disolución acuosa de (A) un compuesto de amina con al menos dos grupos amina terciarios en la molécula y (B) un activador, que se selecciona de entre aminas primarias y secundarias.

La presente invención se basa en el objetivo de especificar un absorbente para la eliminación de gases ácidos de corrientes de fluido, en particular para la eliminación de dióxido de carbono de gases de combustión, que satisfaga mejor los requisitos anteriores que los absorbentes conocidos por el estado de la técnica.

La invención proporciona un absorbente para la eliminación de gases ácidos de fluido etéreo, que comprende una disolución acuosa de

- A) al menos un compuesto de amina cíclico con exclusivamente grupos amina terciarios y
- B) al menos un compuesto de amina cíclico con al menos un grupo amina sin impedimento estérico,

5 ascendiendo la concentración total de A) + B) a del 10 al 60 % en peso.

El compuesto de amina cíclico A) presenta preferentemente un peso molecular de 250 g/mol o menos. El compuesto de amina cíclico B) presenta preferentemente un peso molecular de 200 g/mol o menos.

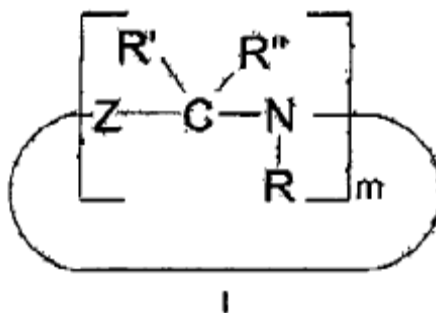
10 Los compuestos de amina cíclicos usados de acuerdo con la invención comprenden un heterociclo saturado con al menos un átomo de nitrógeno como átomo de anillo. Por grupos amina terciarios se entiende en el presente documento grupos amina en los que el átomo de nitrógeno está unido con tres átomos de carbono adyacentes. Por grupos amina secundarios con impedimento estérico se entiende en el presente documento grupos amina en los que el átomo de nitrógeno está unido con dos átomos de carbono adyacentes y al menos un átomo de carbono (carbono  $\alpha$ ) adyacente al átomo de nitrógeno no porta más de un átomo de hidrógeno. En otras palabras, al menos un carbono  $\alpha$  porta al menos un sustituyente exocíclico distinto de hidrógeno. Grupos amina sin impedimento estérico son aquellos en los que todos los carbonos  $\alpha$  se encuentran como grupos  $\text{CH}_2$ .

La relación en peso de A) con respecto a B) asciende preferentemente a de 0,5 a 4, en particular de 1 a 3.

La concentración total de A) + B) asciende preferentemente a del 20 al 45 % en peso.

20 Los compuestos de amina se utilizan en forma de sus disoluciones acuosas. Las disoluciones pueden contener adicionalmente disolventes físicos, que se seleccionan por ejemplo de entre ciclotetrametilensulfona (sulfolano) y derivados de la misma, amidas de ácido alifáticas (acetilmorfolina, N-formilmorfolina), pirrolidonas N-alquiladas y piperidonas correspondientes, tales como N-metilpirrolidona (NMP), carbonato de propileno, metanol, dialquiléteres de polietilenglicoles y mezclas de los mismos. En formas de realización determinadas, el absorbente no contiene ningún disolvente físico, es decir, el absorbente se compone esencialmente de los compuestos de amina A) y B) y agua.

25 En formas de realización preferidas, el compuesto de amina cíclico A) presenta un anillo de 5 a 7 miembros de fórmula general I,



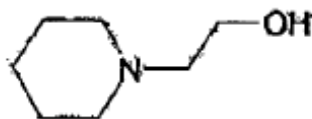
30 en la que m representa 1, 2 o 3; R representa alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  o hidroxialquilo  $\text{C}_2\text{-C}_4$ ; o para el caso de que m represente 2, dos restos R pueden formar juntos un puente alquilenos  $\text{C}_2\text{-C}_3$ ; R' representa H, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  o hidroxialquilo  $\text{C}_2\text{-C}_4$ ; R'' representa H o alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ; Z representa un enlace o alquilenos  $\text{C}_1\text{-C}_6$ .

Ejemplos específicos del compuesto de amina cíclico A) son:

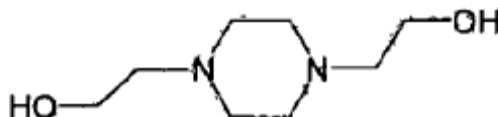
trietilendiamina



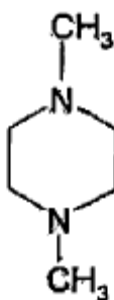
1-hidroxietilpiperidina



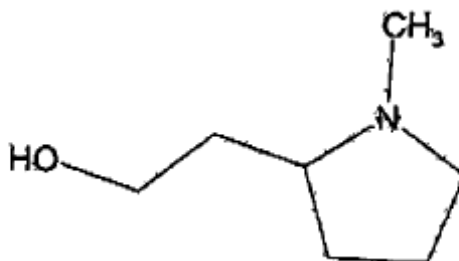
bis(hidroxietyl)piperazina



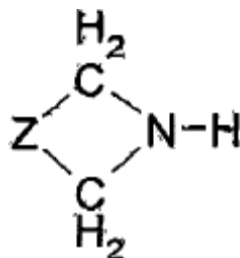
5 N,N'-dimetilpiperazina



1-metil-2-pirrolidinetanol



En formas de realización preferidas, el compuesto de amina cíclico B) presenta la fórmula general II,

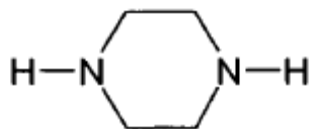


II

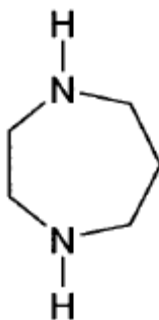
en la que Z representa alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, que eventualmente está interrumpido por O o un grupo NR<sup>'''</sup>, en el que R<sup>'''</sup> representa H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, y que eventualmente está monosustituido o polisustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.

Ejemplos específicos del compuesto de amina cíclico B) son:

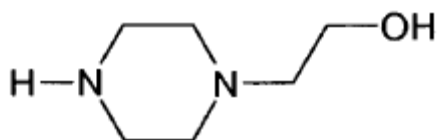
piperazina



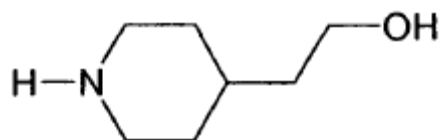
homopiperazina



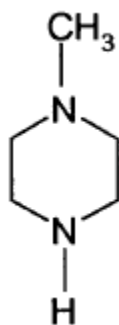
5 1-hidroxietil-piperazina



4-hidroxietil-piperidina

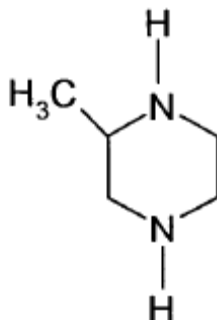


1-metilpiperazina



10

## 2-metilpiperazina



Los absorbentes especialmente preferidos de acuerdo con la invención comprenden una disolución acuosa de

- 5      A) 1-hidroxietil-piperidina y/o trietilendiamina; y  
       B) piperazina.

El absorbente puede contener también aditivos como inhibidores de la corrosión, enzimas, etc. En general, la cantidad de aditivos de este tipo se encuentra en el intervalo de aproximadamente el 0,01-3 % en peso del absorbente.

- 10    La invención se refiere también a un procedimiento para la eliminación de gases ácidos, en particular de dióxido de carbono, de una corriente de fluido, en el que la corriente de fluido se pone en contacto con un absorbente definido anteriormente.

El procedimiento o el absorbente de acuerdo con la invención son adecuados para el tratamiento de fluidos, en particular corrientes de gas de todo tipo. En el caso de los gases ácidos se trata en particular de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, COS y mercaptanos. Además pueden eliminarse también SO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub> y HCN.

- 15    Los fluidos que contienen los gases ácidos son por un lado gases tales como gas natural, gas de síntesis, gas de coquería, gas de craqueo, gas de gasificación del carbón, gas de ciclo, gases de vertedero y gases de combustión, y por otro lado líquidos esencialmente no miscibles con el absorbente, tales como LPG (*Liquefied Petroleum Gas*) o NGL (*Natural Gas Liquids*).

- 20    El procedimiento o el absorbente de acuerdo con la invención son especialmente adecuados para el tratamiento de corrientes de fluido que contienen oxígeno.

En formas de realización preferidas, la corriente de fluido procede de

- a) la oxidación de sustancias orgánicas,  
       b) el compostaje o almacenamiento de materiales de desecho que contienen sustancias orgánicas, o  
       c) la descomposición bacteriana de sustancias orgánicas.
- 25    En algunas formas de realización la presión parcial de dióxido de carbono en la corriente de fluido asciende a menos de 500 hPa, por ejemplo de 30 a 150 hPa.

- 30    La oxidación puede realizarse con aparición de llama, es decir, como combustión convencional, o como oxidación sin aparición de llama, por ejemplo en forma de una oxidación catalítica u oxidación parcial. Sustancias orgánicas, que se someten a la combustión son habitualmente combustibles fósiles como carbón, gas natural, petróleo, gasolina, diésel, productos refinados o queroseno, biodiésel o materiales de desecho con un contenido en sustancias orgánicas. Materiales de partida de la oxidación (parcial) catalítica son por ejemplo metanol o metano, que puede hacerse reaccionar para dar ácido fórmico o formaldehído.

Materiales de desecho que se someten a la oxidación, el compostaje o el almacenamiento, son habitualmente basura doméstica, desechos plásticos o desechos de embalaje

- 35    La combustión de las sustancias orgánicas tiene lugar en la mayoría de los casos en instalaciones de combustión habituales con aire. El compostaje y el almacenamiento de materiales de desecho que contienen sustancias orgánicas tiene lugar en general en vertederos de basuras. El gas de escape o el aire de escape de instalaciones de este tipo puede tratarse de manera ventajosa de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención.

- 40    Como sustancias orgánicas para la descomposición bacteriana se usan habitualmente estiércol, paja, purín, lodo de clarificación, residuos de fermentación y similares. La descomposición bacteriana tiene lugar por ejemplo en instalaciones de biogas habituales. El aire de escape de tales instalaciones puede tratarse de manera ventajosa de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención.

El procedimiento es adecuado también para el tratamiento de los gases de escape de pilas de combustible o instalaciones de síntesis química que hacen uso de una oxidación (parcial) de sustancias orgánicas.

Las corrientes de fluido de la génesis anterior a), b) o c) pueden presentar por ejemplo o bien la presión que corresponde aproximadamente a la presión del aire del entorno, es decir, por ejemplo la presión normal o una presión que se diferencia de la presión normal en hasta 100 kPa.

Los dispositivos adecuados para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención comprenden al menos una columna de lavado, por ejemplo cuerpos de relleno, columnas de empaquetamiento y de platos, y/u otros absorbentes tales como contactores de membrana, depuradores de corriente radial, depuradores de chorro, depuradores Venturi y depuradores de pulverización de rotación. El tratamiento de la corriente de gas con el absorbente tiene lugar a este respecto preferentemente en una columna de lavado en contracorriente. La corriente de gas se alimenta a este respecto en general en la zona inferior y el absorbente en la zona superior de la columna.

La temperatura del absorbente asciende en la etapa de absorción en general a de aproximadamente 30 a 70 °C, con el uso de una columna por ejemplo de 30 a 60 °C en la cabeza de la columna y de 40 a 70 °C en la base de la columna. Se obtiene un gas producto pobre en componentes de gas ácidos, es decir un gas producto empobrecido en estos componentes (gas secundario) y un absorbente cargado con componentes de gas ácidos.

En una forma de realización ventajosa, la eliminación del gas ácido se realiza en una columna de lavado accionada en contracorriente, en la que en el interior se forma una fase líquida discontinua, en presencia de carbón activo existente en el interior de la columna de lavado. La columna de lavado a utilizar contiene además las instalaciones usadas habitualmente tales como por ejemplo cuerpos de relleno o empaquetamientos. El carbón activo presenta preferentemente un contenido en carbono de más del 90 % en peso y una superficie BET de 300 a 2000 m<sup>2</sup>/g. Su concentración asciende en general a de 1 a 2000 g de carbón activo por m<sup>3</sup> de volumen de la columna de lavado. El carbón activo puede alimentarse de distintas maneras. En una forma de realización preferida se suspende en el absorbente líquido. En este caso su tamaño de partícula se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,1 a 1000 µm, de manera especialmente preferente de 0,1 a 50 µm. Con respecto al absorbente líquido, la concentración del carbón activo suspendido asciende preferentemente a de 0,01 a 20 kg por m<sup>3</sup>, de manera especialmente preferente de 1 a 10 kg por m<sup>3</sup>. En otra forma de realización preferida se aplica de forma fijada localmente dentro de la columna de lavado. En este caso el carbón activo se encuentra por ejemplo en bolsas permeables a líquidos y a gas colocadas de manera fija (por ejemplo en forma de gránulos de carbón activo) o fijado en empaquetamientos o cuerpos de relleno recubiertos con carbón activo en la columna de lavado. Con respecto al volumen la columna de lavado la concentración del carbón activo fijado asciende preferentemente a de 1 g a 2 kg por m<sup>3</sup>, de manera especialmente preferente de 100 g a 1 kg por m<sup>3</sup>. Mediante la presencia de carbón activo se aumenta la velocidad de absorción del absorbente líquido, lo que lleva a una realización del procedimiento aún más efectiva. Detalles adicionales para la utilización de carbón activo en la absorción de gases ácidos en absorbentes alcalinos acuosos se describen en el documento de prioridad europeo con el número de registro EP-Az. 09 154 427.0.

A partir del absorbente cargado con los componentes de gas ácidos puede liberarse el dióxido de carbono en una etapa de regeneración, obteniéndose un absorbente regenerado. En la etapa de regeneración se reduce la carga del absorbente y el absorbente regenerado obtenido se recircula preferentemente a continuación a la etapa de absorción.

En general el absorbente cargado se regenera mediante

- a) calentamiento, por ejemplo hasta de 70 a 130 °C,
- b) descompresión,
- c) arrastre con un fluido inerte

o una combinación de dos o de todas estas medidas.

Por regla general se calienta el absorbente cargado para la regeneración y se separa el dióxido de carbono liberado por ejemplo en una columna de desorción. Antes de que el absorbente regenerado se introduzca de nuevo en el absorbedor, se enfría hasta una temperatura de absorción adecuada. Para aprovechar la energía contenida en el absorbente regenerado caliente, se prefiere calentar previamente el absorbente cargado a partir del absorbedor por intercambio de calor con el absorbente regenerado caliente. Mediante el intercambio de calor se lleva el absorbente cargado hasta una temperatura elevada, de modo que en la etapa de regeneración es necesaria un bajo consumo energético. Mediante el intercambio de calor puede tener lugar también ya una regeneración parcial del absorbente cargado con liberación de dióxido de carbono. La corriente gas-líquido mixta obtenida se conduce a un recipiente de separación de fases, del que se extrae el dióxido de carbono; la fase líquida se conduce para la regeneración completa del absorbente a la columna de desorción.

Antes del tratamiento del absorbente de acuerdo con la invención se somete el gas de combustión preferentemente a un lavado con un líquido acuoso, en particular con agua, para enfriar el gas de combustión y para humedecerlo (apagarlo). En el caso del lavado pueden eliminarse polvo o impurezas gaseosas tales como dióxido de azufre.

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

La figura 1 muestra una instalación adecuada para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención.

La figura 2 muestra una representación esquemática de una célula agitadora doble, que sirve para la determinación de las tasas de absorción relativas de distintos absorbentes.

En la figura 1 los números de referencia usados tienen el siguiente significado:

- 5     1        = gas de combustión
- 2        = gas de combustión empobrecido en dióxido de carbono
- 3        = dióxido de carbono separado
- A        = columna de absorción
- B        = lavado de agua
- 10    C        = absorción
- D        = refrigerante
- E        = refrigerante
- F        = bomba
- G        = bomba
- 15    H        = columna de desorción
- I        = intercambiador de calor
- J        = evaporador (*reboiler*)
- K        = condensador

De acuerdo con la figura 1 se conduce gas de combustión 1 a la parte inferior de la columna de absorción A y se pone en contacto en contracorriente con el absorbente. El gas de combustión empobrecido en dióxido de carbono se lava con agua en la parte superior de la columna de absorción y se conduce a través de la corriente 2 a partir de la columna. El absorbente cargado con dióxido de carbono se extrae en la base de la columna de absorción A y se conduce a través de la bomba G y el intercambiador de calor I hasta la columna de desorción H. En la parte inferior de la columna de desorción se calienta el absorbente cargado a través del evaporador J. Mediante el aumento de temperatura, una parte del dióxido de carbono absorbido se convierte de nuevo en la fase gaseosa. Ésta se evacua en la cabeza de la columna de desorción H y se enfría en el condensador K. El absorbente condensado se recircula de nuevo a través de la cabeza. El dióxido de carbono gaseoso se extrae como corriente 3. El absorbente regenerado se recircula a través de la bomba F y el refrigerante E de nuevo hasta la columna de absorción A.

En la figura 2, los números de referencia usados tienen el siguiente significado:

- 30    A        = depósito de dióxido de carbono
- B        = célula agitadora doble
- C        = termostatación
- D        = válvula dosificadora
- E        = medidor de presión

En la célula agitadora doble B se encuentra una fase líquida inferior del absorbente a someter a prueba, que se encuentra en contacto con la fase gaseosa suprayacente a través de una interfase. Las fases líquida y gaseosa pueden mezclarse en cada caso con un agitador. La célula agitadora doble B está unida a través de la válvula dosificadora D con un depósito de dióxido de carbono. La presión en la célula agitadora doble B puede determinarse con el medidor de presión E. En el caso de la medición se representa la corriente volumétrica de dióxido de carbono que aparece para mantener la presión predeterminada en la célula agitadora doble B.

En los ejemplos se usan las siguientes abreviaturas:

- MEA = monoetanolamina
- MDEA = metildietanolamina
- TEDA = trietilendiamina
- 45    1-HEPi = 1-hidroxietilpiperidina
- PIP = piperazina
- MPE = 1-metil-2-pirrolidinetanol
- AC = carbón activo

### Ejemplo 1: Capacidad de circulación relativa y demanda de cantidad de vapor relativa para la regeneración en absorbentes de acuerdo con la invención y no de acuerdo con la invención

Para la determinación de la capacidad de circulación de dióxido de carbono y de la demanda de regeneración se realizaron ensayos de laboratorio con distintos absorbentes cargados con dióxido de carbono. Como base de comparación sirve una disolución al 30 % en peso de monoetanolamina en agua así como un disolvente de metildietanolamina activado con piperazina.

Para la determinación de la capacidad de circulación relativa y de la valoración de la demanda de cantidad de vapor relativa para la regeneración del absorbente se determinaron las cargas en equilibrio de dióxido de carbono en el absorbente en función de la presión parcial de dióxido de carbono a 40 (para la parte inferior del absorbedor) y 120 °C (para la parte inferior del desorbedor). Estas mediciones se realizaron para todos los sistemas expuestos en la tabla 1. Para la determinación de la carga en equilibrio se utilizó un recipiente de presión de vidrio con un volumen de aproximadamente 100 cm<sup>3</sup>. En éste se dispuso una cantidad definida del absorbente, se evacuó el recipiente, y se dosificó a temperatura constante dióxido de carbono por etapas a través de un volumen de gas definido. La cantidad de dióxido de carbono disuelta en la fase líquida se calculó teniendo en cuenta la corrección del volumen de gas mediante la fase gaseosa suprayacente.

Para las estimaciones de la capacidad de circulación del absorbente se realizaron las siguientes suposiciones:

1. El absorbedor se somete en el caso de una presión total de cien kPa a un gas de combustión que contiene dióxido de carbono con una presión parcial de dióxido de carbono de 130 hPa (corresponde a aproximadamente un 13 % en volumen de dióxido de carbono en el gas de combustión a presión atmosférica).
2. En la parte inferior del absorbedor reina una temperatura de 40 °C.
3. Durante la regeneración reina en la parte inferior del desorbedor una temperatura de 120 °C.
4. En la parte inferior del absorbedor se consigue un estado de equilibrio. La presión parcial en equilibrio de dióxido de carbono es por lo tanto igual a la presión parcial del gas de alimentación de 130 hPa.
5. Durante la desorción reina una presión parcial de dióxido de carbono de 100 hPa en la parte inferior del desorbedor.
6. Durante la desorción se consigue un estado de equilibrio.

La capacidad del absorbente se determinó a partir de la carga (en Nm<sup>3</sup> de dióxido de carbono / t de absorbente) en el punto de corte de la curva de equilibrio a 40 °C con la línea de la presión parcial de gas de alimentación-dióxido de carbono constante de 13 kPa (disolución cargada en la parte inferior del absorbedor en equilibrio) y a partir de la carga en el punto de corte de la curva de equilibrio a 120 °C con la línea de la presión parcial constante de 100 hPa (disolución regenerada en la parte inferior del desorbedor en equilibrio). La diferencia de las dos cargas es la capacidad de circulación del disolvente respectivo. Una gran capacidad significa que debe circularse menos disolvente en el circuito y por lo tanto los aparatos, tales como por ejemplo bombas, intercambiadores de calor pero también tuberías, pueden tener menores dimensiones. Además la cantidad de circulación influye también en la energía necesaria para la regeneración.

Una medida adicional para las propiedades de aplicación de un absorbente es el aumento de las rectas de trabajo en el diagrama de McCabe-Thiele del desorbedor. Para las relaciones en la parte inferior del desorbedor la recta de trabajo se encuentra por regla general muy próxima a la línea de equilibrio, de modo que puede igualarse la pendiente de la curva de equilibrio aproximadamente a la pendiente de las rectas de trabajo. En el caso de una carga de líquido constante, para la regeneración de un absorbente con una gran pendiente de la curva de equilibrio, es necesaria una menor cantidad de vapor de arrastre. La demanda de energía para la generación del vapor de arrastre contribuye esencialmente a la demanda de energía total del proceso de absorción de dióxido de carbono.

Convenientemente se indica el valor recíproco de la pendiente, dado que éste es directamente proporcional a la cantidad de vapor necesaria por kilogramo de absorbente. Se divide el valor recíproco entre la capacidad del absorbente, de modo que se obtiene un valor de comparación que permite directamente una declaración relativa sobre la cantidad de vapor necesaria por cantidad de dióxido de carbono absorbida.

En la tabla 1 se representan para absorbentes de acuerdo con la invención los valores de la capacidad de circulación relativa y de la demanda de cantidad de vapor relativa (normalizado con respecto a MEA). En comparación con el 30 % en peso de MEA la capacidad de circulación relativa en el caso del uso de un disolvente de acuerdo con la invención es entre un 3 y un 46 % mayor. La demanda de cantidad de vapor relativa para los disolventes de acuerdo con la invención es significativamente menor que para el disolvente de comparación MEA, lo que representa un enorme potencial de ahorro en la aplicación a escala industrial. El agente de absorción de comparación de MDEA y piperazina muestra con respecto a la capacidad y a la demanda de energía así mismo una clara mejora con respecto a la monoetanolamina.

**Ejemplo 2: Tasas de absorción relativas en absorbentes de acuerdo con la invención y no de acuerdo con la invención**

Para la determinación de la velocidad de transporte de materia del dióxido de carbono a partir de la corriente de gas hasta el absorbente se realizaron mediciones en una célula agitadora doble (figura 2). La velocidad de transporte de materia se compone en el caso de una absorción reactiva tanto por el transporte de materia físico como por la cinética de reacción entre el absorbente y el dióxido de carbono. Estas dos magnitudes de influencia pueden medirse en la célula agitadora doble como parámetros sumarios. Como bases de comparación sirvieron un 31,2 % en peso de monoetanolamina (MEA) en agua, así como un 25 % en peso de metildietanolamina con un 15 % en peso de piperazina en agua. Los absorbentes de acuerdo con la invención contenían del 15 al 30 % en peso de la amina terciaria cíclica y el 15 % en peso de piperazina.

La célula agitadora doble tenía un diámetro interno de 85 mm y un volumen de 509 ml. La célula se termostatóizó durante el ensayo a 50 °C. La mezcla de la fase gaseosa y líquida era la célula de acuerdo con la representación esquemática estaba equipada con dos agitadores. Antes del inicio del ensayo se practicó el vacío en la célula agitadora doble. Un volumen definido del absorbente desgasificado se transportó a la célula agitadora doble y se termostatóizó a 50 °C. Durante el calentamiento del absorbente no cargado se conectaron ya los agitadores. La velocidad de giro de agitador se seleccionó de modo que se estableciera una interfase plana entre la fase líquida y la fase gaseosa. Ha de evitarse una ondulación en la interfase, dado que con ello no existiría una interfase definida. Después de haberse alcanzado la temperatura de ensayo deseada, se introdujo a través de una válvula reguladora dióxido de carbono en el reactor. La corriente volumétrica se reguló de modo que en la célula agitadora doble durante el ensayo reinaba una presión constante de 50 hPa abs. (correspondiente a la presión parcial de dióxido de carbono). Con una duración de ensayo creciente disminuyó la corriente volumétrica de dióxido de carbono, dado que el absorbente se saturó con el tiempo y por lo tanto disminuyó la tasa de absorción. La corriente volumétrica de dióxido de carbono, que circulaba en la célula agitadora doble, se registró a lo largo de toda la duración del ensayo. El final del ensayo se alcanzó en cuanto ya no circulaba nada de dióxido de carbono hacia la célula agitadora doble. El absorbente se encontraba al final del ensayo prácticamente en estado de equilibrio.

Para la evaluación de los ensayos se determinó la tasa de absorción en mol de CO<sub>2</sub> / (m<sup>3</sup> de absorbente · min) en función de la carga del absorbente. La tasa de absorción se calculó a partir de la corriente volumétrica registrada de dióxido de carbono y el volumen cargado de absorbente. La carga se determinó a partir de la cantidad acumulada de dióxido de carbono, que se alimentó a la célula agitadora doble, y la masa cargada de absorbente.

En la tabla 2 se representan las tasas de absorción relativas medias de distintos absorbentes, normalizadas a la tasa de absorción media del 25 % en peso de MDEA/15 % en peso de PIP. La tasa de absorción media se determinó tal como sigue: partiendo de la carga máxima del absorbente (prácticamente estado de equilibrio a una presión parcial de CO<sub>2</sub> de 50 hPa y una temperatura de 50 °C) se determinaron y se promediaron las tasas de absorción a 75, 50 y 20 % de carga de la carga máxima. Las tasas de absorción a menos del 20 % de carga no se tienen en cuenta en el promedio, dado que el absorbente en el proceso técnico llega con una carga residual de CO<sub>2</sub> al aparato de absorción.

En comparación con el absorbente de MDEA/PIP, las tasas de absorción de los absorbentes de acuerdo con la invención son mayores, en parte incluso mayores que las de monoetanolamina, que es muy reactiva frente a CO<sub>2</sub>.

Para el absorbente que se compone del 15 % en peso de PIP y el 25 % en peso de TEDA y el 0,1 % en peso de carbón activo pudo observarse un aumento adicional de las tasas de absorción en comparación con un absorbente que se compone del 15 % en peso de PIP y el 25 % en peso de TEDA. Mediante la adición del carbón activo se ha aumentado la tasa de absorción en más del factor 2.

Teniendo en cuenta el ejemplo 1 se aclara que los absorbentes de acuerdo con la invención considerando los tres criterios – capacidad cíclica, demanda de regeneración y tasa de absorción – muestra ventajas tanto con respecto a MEA como también a la mezcla que se compone de MDEA y PIP. De este modo, si bien una disolución acuosa de MEA presentaría una tasa de absorción muy alta, en cambio igualmente presentaría también una demanda de energía muy alta en la regeneración. Al contrario, una mezcla acuosa de MDEA y PIP presentaría sólo una baja tasa de absorción de manera insuficiente, lo que en el caso de la reacción técnica requeriría una columna de absorbedor esencialmente más grande. Los ejemplos 1 y 2 prueban que mediante el uso de una mezcla correspondiente se obtiene sorprendentemente un absorbente muy equilibrado, que tanto presenta una alta tasa de absorción como requiere una demanda de energía muy baja para la regeneración.

**Ejemplo 3: Estabilidad frente a oxígeno de absorbentes de acuerdo con la invención y no de acuerdo con la invención**

Para examinar la estabilidad frente a oxígeno de las mezclas de amina acuosas se realizaron los exámenes descritos a continuación. En un autoclave que puede calentarse mediante un baño de aceite se dispusieron aproximadamente 150 ml de los absorbentes. A una temperatura de 40 °C se condujo en esta muestra de forma continua una mezcla de gas ( $V = 7,5$  NI/h) compuesta por un 33 % en volumen de CO<sub>2</sub>, un 14 % en volumen de oxígeno y un 53 % en volumen de nitrógeno, adicionalmente se cubrió el líquido con 10 NI/h de nitrógeno. Para la

- distribución del gas en todo el líquido se usó una frita de metal. Para evitar pérdidas de absorción se encuentra por encima del autoclave un refrigerante de reflujo, que se hace funcionar a una temperatura de 4 °C. La concentración de CO<sub>2</sub> a la salida del refrigerante de reflujo se determina por medio de una sonda IR. En cuanto el absorbente se ha cargado completamente con CO<sub>2</sub>, aumenta repentinamente la concentración de CO<sub>2</sub> medida con la sonda IR. El suministro de gas se detiene y se calienta la sonda hasta 100 °C. Para el arrastre de la sonda se conduce ahora exclusivamente nitrógeno en el absorbente. Durante el arrastre de la sonda se controla la concentración a la salida del refrigerante de reflujo así mismo con la sonda IR. En cuanto la concentración de CO<sub>2</sub> asciende prácticamente a 0, se enfría el contenido del autoclave hasta 40 °C y se repite el ciclo de nuevo. Mediante este ciclo se retrasa el proceso de absorción y el proceso de desorción. Después de cada ciclo se extrae una pequeña muestra del absorbente y se examina por medio de cromatografía de gases para determinar sus componentes (contenido en amina). Estos ensayos se realizan a lo largo de varios cientos de horas y permiten por lo tanto una declaración sobre la estabilidad del absorbente. Se determina por lo tanto un parámetro de suma para la estabilidad, dado que se determina tanto la estabilidad frente a oxígeno, la estabilidad térmica como la estabilidad de la amina con respecto a CO<sub>2</sub>.
- Para los ejemplos expuestos en la tabla 3 se realizó en cada caso una serie de ensayos, en los que se hicieron funcionar al menos 2 autoclaves en paralelo. Un autoclave se hizo funcionar con una disolución de monoetanolamina al 30 % en peso, el segundo con un absorbente a someter a ensayo. Como medida se representó la pérdida de amina relativa del compuesto de amina A) en comparación con la pérdida de MEA. Es decir, con un 100 % el compuesto de amina A) es tan estable como MEA o con un 10 % es más estable en un factor 10.
- La estabilidad de piperazina se sometió a ensayo por Freeman y col. Los resultados se describen, entre otros, en Freeman, S. A.; Dugas, R. van Wagener, D., Nguyen, T.; Rochelle G.T.: Carbon dioxide capture with concentrated, aqueous piperazine, GHGT-9, 16-20 de noviembre de 2008, Washington DC, EE.UU. En estos ensayos se descubrió que la piperazina en comparación con monoetanolamina es 4 veces más estable frente a oxígeno, y en comparación con monoetanolamina no muestra ninguna degradación térmica.
- Tabla 1: Capacidad de circulación relativa y demanda de cantidad de vapor normalizada con respecto a MEA

| Composición en % en peso     | Capacidad cíclica relativa | Demanda de cantidad de vapor relativa |
|------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|
| 30 % de MEA                  | 100 %                      | 100 %                                 |
| 25% de MDEA + 15 % de PIP    | 116 %                      | 48 %                                  |
| 15 % de TEDA + 15 de PIP     | 103 %                      | 60 %                                  |
| 25 % de TEDA + 15 % de PIP   | 124 %                      | 52 %                                  |
| 15 % de 1-HEPi + 15 % de PIP | 108 %                      | 61 %                                  |
| 30 % de 1-HEPi + 15 % de PIP | 146 %                      | 39 %                                  |
| 30 % de 2-HEPi + 15 % de PIP | 135 %                      | 73 %                                  |
| 30% de MPE 15% de PIP        | 143 %                      | 45 %                                  |

Tabla 2: Tasa de absorción media relativa de distintos absorbentes normalizada con respecto al 25 % en peso de MDEA y el 15 % en peso de PIP

| Composición en % peso                                    | Tasa de absorción relativa media |
|----------------------------------------------------------|----------------------------------|
| 30 % de MEA                                              | 181%                             |
| 25 % de MDEA + 15 % de PIP                               | 100%                             |
| 30 % de 1-HEPi + 15 % de PIP                             | 156%                             |
| 15 % de 1-HEPi + 15 % de PIP                             | 203%                             |
| 15 % de TEDA + 15 % de PIP                               | 167%                             |
| 25 % de TEDA + 15 % de PIP                               | 112%                             |
| 25 % de TEDA + 15 % de PIP + 0,1 % de AC*                | 253%                             |
| * Norit SA Super (superficie BET 1150 m <sup>2</sup> /g) |                                  |

Tabla 3: Estabilidad relativa de aminas cíclicas terciarias en comparación con MEA

| Amina terciaria | Duración de ensayo | Estabilidad = pérdida de amina relativa en comparación con MEA |
|-----------------|--------------------|----------------------------------------------------------------|
|                 | [h]                | -                                                              |
| 1-HEPi          | 650                | 11%                                                            |
| TEDA            | 350                | 3%                                                             |
| MPE             | 300                | 47%                                                            |

## REIVINDICACIONES

1. Absorbente para la eliminación de gases ácidos de una corriente de fluido, que comprende una disolución acuosa de

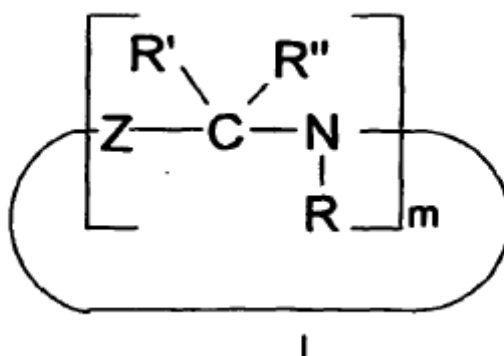
A) al menos un compuesto de amina cíclica con exclusivamente grupos amina terciarios, y

B) al menos un compuesto de amina cíclica con al menos un grupo amina secundario sin impedimento estérico,

ascendiendo la concentración total de A) + B) a del 10 al 60 % en peso.

2. Absorbente de acuerdo con la reivindicación 1, ascendiendo la relación en peso de A) con respecto a B) a de 0,5 a 4.

3. Absorbente de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de amina cíclica A) presenta un anillo de 5 a 7 miembros de fórmula general I,

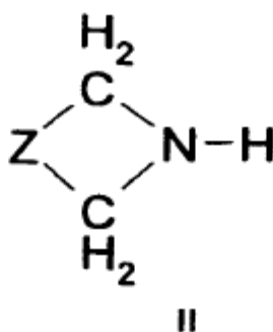


en la que m representa 1, 2 o 3, R representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>; o para el caso de que m represente 2, dos restos R pueden formar juntos un puente alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>; R' representa H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>; R'' representa H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; Z representa un enlace o alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

4. Absorbente de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el compuesto de amina cíclica A) se selecciona de entre:

trietilendiamina, 1-hidroxietilpiperidina, bis(hidroxietil)piperazina, N,N'-dimetilpiperazina y 1-metil-2-pirrolidinetanol.

5. Absorbente de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de amina cíclica B) presenta la fórmula general II



en la que Z representa alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, que eventualmente está interrumpido por O o un grupo NR'', en el que R'' representa H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, y que eventualmente está monosustituido o polisustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.

6. Absorbente de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el compuesto de amina cíclica B) se selecciona de entre piperazina, homopiperazina, 1-hidroxietil-piperazina, 4-hidroxietil-piperidina, 1-metilpiperazina y 2-metilpiperazina.

7. Absorbente de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que comprende una disolución acuosa de

A) 1-hidroxietil-piperidina y/o trietilendiamina; y

B) piperazina.

8. Procedimiento para la eliminación de gases ácidos de una corriente de fluido, en el que la corriente de fluido se

pone en contacto con un absorbente de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores.

9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la presión parcial de dióxido de carbono en la corriente de fluido asciende a menos de 500 hPa.

10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, en el que la corriente de fluido procede de

- 5           a) la oxidación de sustancias orgánicas,  
          b) el compostaje o almacenamiento de materiales de desecho que contienen sustancias orgánicas, o  
          c) la descomposición bacteriana de sustancias orgánicas.

10       11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 10, en el que la corriente de fluido en una columna de lavado accionada en contracorriente en presencia de carbón activo presente en el interior de la columna de lavado se pone en contacto con el absorbente, formándose en el interior de la columna de lavado una fase de absorbente líquida discontinua.

12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 11, en el que el absorbente cargado se regenera mediante

- 15           a) calentamiento,  
          b) descompresión,  
          c) arrastre con un fluido inerte

o una combinación de dos o todas estas medidas.

Fig. 1

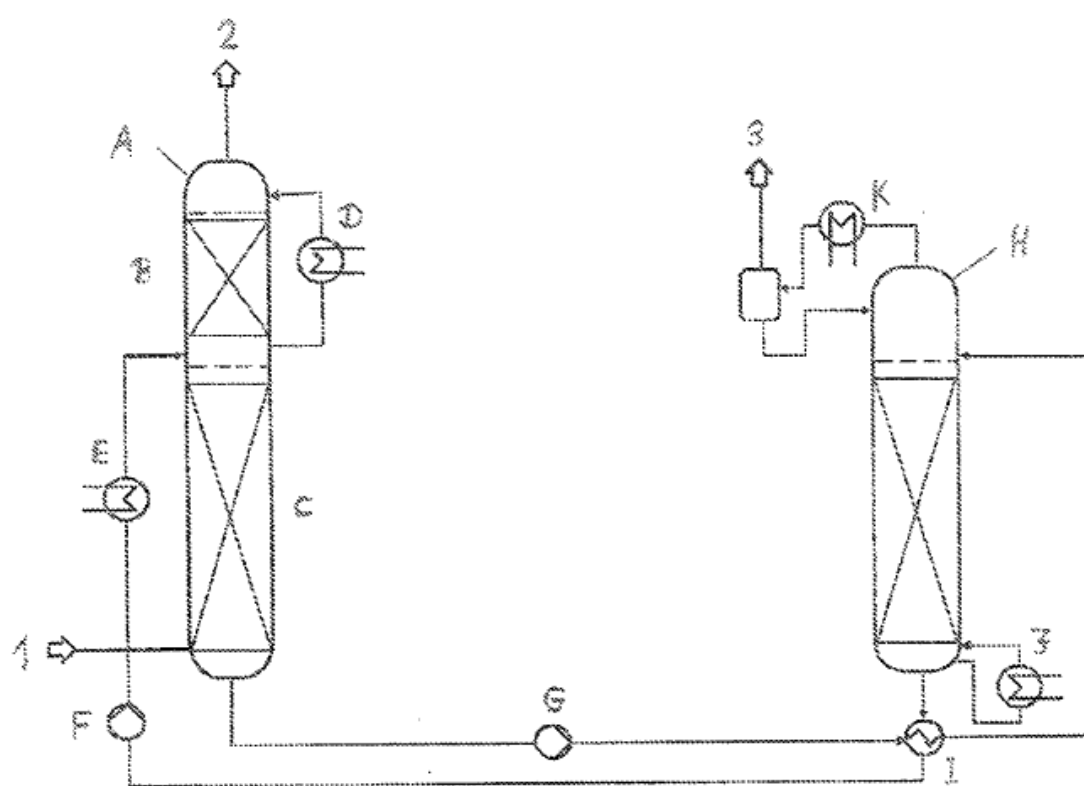


Fig. 2

