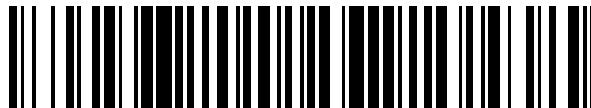


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 428**

51 Int. Cl.:

B01D 53/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.08.2007 E 07802906 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.10.2014 EP 2059327**

54 Título: **Retirada de dióxido de carbono de gases de escape de combustión**

30 Prioridad:

28.08.2006 EP 06119660

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.12.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**WAGNER, RUPERT;
LICHTFERS, UTE y
SCHUDA, VOLKER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 525 428 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

Retirada de dióxido de carbono de gases de escape de combustión

La presente invención se refiere a un agente de absorción y a un procedimiento para la retirada de dióxido de carbono de una corriente de gas, en particular de gases de escape de combustión o gases de humo.

5 La retirada de dióxido de carbono de gases de escape de combustión es deseable por distintos motivos, en particular, sin embargo, para reducir la emisión de dióxido de carbono que se considera la causa principal del denominado efecto invernadero.

10 A escala industrial con frecuencia se emplean para retirar gases ácidos, tales como dióxido de carbono, de corrientes de gas soluciones acuosas de bases orgánicas, por ejemplo, alcanolaminas, como agente de absorción. Al disolver gases ácidos, a este respecto, a partir de la base y los constituyentes del gas ácido se forman productos iónicos. El agente de absorción se puede regenerar mediante calentamiento, descompresión a una presión menor o arrastre, reaccionando los productos iónicos de nuevo dando gases ácidos y/o sometiendo los gases ácidos a arrastre mediante vapor. Después del procedimiento de regeneración se puede volver a usar el agente de absorción.

15 Los gases de escape de combustión presentan presiones parciales de dióxido de carbono muy reducidas, ya que, por norma general, se producen a una presión próxima a la presión atmosférica y contienen típicamente solo del 3 al 13 % en volumen de dióxido de carbono. Para conseguir una retirada eficaz de dióxido de carbono, el agente de absorción tiene que presentar una elevada capacidad de carga de CO₂ a presiones parciales reducidas. Por otro lado, la absorción de dióxido de carbono no debe desarrollarse de forma demasiado exotérmica: como la capacidad de carga del agente de absorción disminuye con temperatura creciente, el aumento de temperatura en el absorbedor causado por una elevada entalpía de reacción de absorción es desventajoso. Una elevada entalpía de reacción de absorción además causa un gasto energético aumentado durante la regeneración del agente de absorción. Por motivos comprensibles, la necesidad energética para la regeneración del agente de absorción (expresada, por ejemplo, como kg de vapor por kg de CO₂ retirado) debe ser lo menor posible.

25 Como durante el lavado de gases de escape de combustión se tratan típicamente grandes volúmenes de gas a presiones reducidas, el agente de absorción además debe presentar una reducida presión de vapor para mantener reducidas las pérdidas de agente de absorción. Además, el agente de absorción no debe mostrar interacciones indeseadas con otros constituyentes típicos de los gases de escape de combustión, tales como óxidos de nitrógeno u oxígeno.

30 Muchas veces se emplean soluciones acuosas de monoetanolamina (2-aminoetanol) para el lavado de gases de escape de combustión. La monoetanolamina es barata y presenta una elevada capacidad de carga con dióxido de carbono. No obstante, las pérdidas de agente de absorción son elevadas, ya que la monoetanolamina tiene una presión de vapor comparativamente elevada y en presencia de oxígeno a temperaturas elevadas tiende a la descomposición, de tal manera que la necesidad de aportación es de 1,6 a 2,5 kg de monoetanolamina por tonelada de dióxido de carbono retirado. La necesidad energética para la regeneración es elevada.

35 Con la denominación Alkazid M es conocido un agente de absorción a base de sal de potasio de *N*-metilalanina (α -metilaminopropionato de potasio). Se puede cargar mucho como la monoetanolamina. La sal de aminoácido presenta, a causa de su estructura iónica, una presión de vapor insignificante. Es desventajoso que la necesidad energética para la regeneración es similarmente elevada a la de la monoetanolamina.

40 A pesar de que aminas secundarias y terciarias tales como dietanolamina, diisopropanolamina o metildietanolamina a presiones parciales de CO₂ reducidas no se pueden cargar tanto y, por tanto, se necesitan eventualmente mayores índices de recirculación, las mismas se pueden regenerar con un reducido gasto energético (kg de vapor por kg de dióxido de carbono retirado). Es desventajosa su insuficiente resistencia en presencia de oxígeno.

45 El documento EP-A 671 200 describe la retirada de CO₂ de gases de combustión a presión atmosférica con una solución acuosa de una sal de metal de aminoácido y piperazina. Las sales de metal de aminoácido descritas son dimetilaminoacetato de potasio y α -metilaminopropionato de potasio.

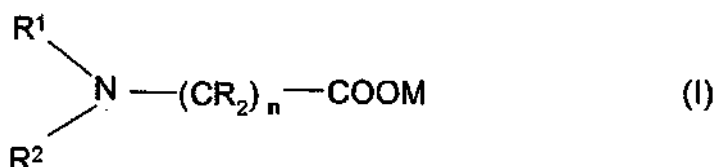
El documento US 4.440.731 recomienda añadir a un agente de absorción acuoso que contiene una alcanolamina, tal como, por ejemplo, monoetanolamina, más de 50 ppm de sales de Cu²⁺ así como eventualmente uno o varios de los compuestos seleccionados de dihidroxietilglicina, carbonatos de metal alcalino, permanganatos de metal alcalino o amonio, óxidos de níquel y bismuto para reducir la descomposición del agente de absorción.

50 Los gases de combustión contienen la mayoría de las veces trazas de óxidos de nitrógeno o gases nitrosos. Estos pueden formar con aminas secundarias, tales como piperazina, nitrosaminas ligeramente estables. Nitrosamina es la denominación conjunta de *N*-nitrosocompuestos de aminas secundarias. Pertencen a las sustancias carcinógenas (generadoras de cáncer) más fuertes. El efecto generador de cáncer se basa en metabolitos reactivos de las nitrosaminas en el metabolismo que reaccionan con la sustancia genética ADN, la dañan y pueden desencadenar tumores. Por tanto, se pretende impedir, en la medida en la que sea técnicamente evitable, la entrada de nitrosaminas en el medio ambiente.

La invención se basa en el objetivo de especificar un agente de absorción y un procedimiento para la retirada de dióxido de carbono de corrientes de gas, en particular de gases de escape de combustión, que se caracteriza por (i) un potencial reducido para la formación de nitrosaminas perjudiciales, (ii) elevada velocidad de absorción de CO₂, (iii) elevada capacidad de absorción de CO₂, (iv) reducida necesidad energética requerida para la regeneración, (v) reducida presión de vapor y (vi) estabilidad en presencia de oxígeno.

La invención se refiere a un agente de absorción que comprende una solución acuosa de

(A) del 15 al 50 % en peso de al menos una sal de aminoácido de fórmula (I)



en la que R¹ y R² representan, independientemente entre sí, alquilo o hidroxialquilo, R representa hidrógeno, alquilo o hidroxialquilo, o un resto R junto con R¹ representa alquileno, M representa un metal alcalino y n representa un número entero de 1 a 6 y

(B) del 2 al 20 % en peso de al menos una alcanolamina primaria, estando el agente de absorción esencialmente exento de sales básicas inorgánicas.

R¹ y R² se refieren en general a alquilo C₁-C₆ o hidroxialquilo C₂-C₆, preferentemente a metilo o etilo. R representa hidrógeno, alquilo (por ejemplo, alquilo C₁-C₆) o hidroxialquilo (por ejemplo, hidroxialquilo C₁-C₆), n representa un número entero de 1 a 6, preferentemente 1 o 2. Un resto R puede referirse junto con R¹ a alquileno (por ejemplo, alquileno C₂-C₄).

La invención se refiere además a un procedimiento para la retirada de dióxido de carbono de una corriente de gas, en el que la corriente de gas se pone en contacto con el agente de absorción que se ha definido anteriormente. En formas de realización preferentes, la presión parcial del dióxido de carbono en la corriente de gas es de menos de 50 kPa (500 mbar), por ejemplo, de 5 a 20 kPa (50 a 200 mbar). La corriente de gas puede contener oxígeno (habitualmente del 0,5 al 6 % en volumen) y trazas de óxidos de nitrógeno.

Las siguientes explicaciones en relación con el procedimiento de acuerdo con la invención se aplican correspondientemente al agente de absorción de acuerdo con la invención y a la inversa, siempre que por el contexto no sea evidente de otro modo.

Las sales de aminoácido empleadas de acuerdo con la invención presentan un grupo amino terciario. Se caracterizan, frente a las sales de aminoácidos con función amino primaria o secundaria, por un reducido calor de absorción. El calor de absorción del dimetilaminoacetato de potasio es, por ejemplo, aproximadamente el 17 % menor que el del α-metilaminopropionato de potasio. El menor calor de absorción conduce a un menor aumento de temperatura en el absorbedor. Además, la energía de regeneración por kg de CO₂ retirado es menor.

Son sales de aminoácidos adecuadas, por ejemplo, las sales de metal alcalino de α-aminoácidos, tales como *N,N*-dimetilglicina (ácido dimetilaminoacético), *N,N*-dietilglicina (ácido dietilaminoacético), *N,N*-dimetilalanina (ácido α-dimetilaminopropiónico), *N,N*-dimetilleucina (ácido 2-dimetilamino-4-metil-pentanoico-1), *N,N*-dimetilisoleucina (ácido α-dimetilamino-β-metilvalérico), *N,N*-dimetilvalina (ácido 2-dimetilamino-3-metil-butanoico), *N*-metilprolina (ácido *N*-metil-pirrolidin-2-carboxílico), *N,N*-dimetilserina (ácido 2-dimetilamino-3-hidroxi-propanoico-1), β-aminoácidos, tales como ácido 3-dimetilaminopropiónico, ácido *N*-metiliminodipropiónico, ácido *N*-metil-piperidin-3-carboxílico o ácidos aminocarboxílicos tales como ácido *N*-metil-piperidin-4-carboxílico, ácido 4-dimetilaminobutírico.

Cuando el aminoácido presenta uno o varios átomos de carbono quirales, la configuración no tiene importancia; se pueden usar tanto los enantiómeros/diastereómeros puros al igual que mezclas discretionales o racematos.

La sal de metal alcalino es, preferentemente, una sal de sodio o potasio, siendo las más preferentes las sales de potasio.

Son sales de aminoácidos (A) particularmente preferentes sal de potasio de ácido *N,N*-dimetilaminoacético, sal de potasio de ácido *N,N*-dietilaminoacético y sal de potasio de ácido *N*-etil-*N*-metilaminoacético.

Como componente (B), el agente de absorción de acuerdo con la invención contiene una alcanolamina primaria. La alcanolamina primaria actúa como activador y acelera la absorción de CO₂ del agente de absorción mediante formación de carbamato intermedio. A diferencia de las aminas secundarias, la alcanolamina primaria no forma con óxidos de nitrógeno, tal como pueden aparecer en la corriente de gas a tratar, ninguna nitrosamina indeseada.

La alcanolamina (B) presenta al menos un grupo amino primario y al menos un grupo hidroxialquilo. Típicamente contiene de 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono. Puede contener uno o varios átomos de oxígeno en enlace éter.

5 La alcanolamina (B) está seleccionada preferentemente entre 2-aminoetanol, 3-aminopropanol, 4-aminobutanol, 2-aminobutanol, 5-aminopentanol, 2-aminopentanol, 2-(2-aminoetoxi)etanol.

De estos se prefieren particularmente 4-aminobutanol, 2-aminobutanol, 5-aminopentanol y 2-aminopentanol a causa de su reducida presión de vapor.

Preferentemente, el agente de absorción contiene del 20 al 40 % en peso, en particular del 30 al 40 % en peso de sal de aminoácido (A) y del 5 al 15 % en peso, en particular del 5 al 10 % en peso de alcanolamina (B).

10 El agente de absorción puede contener también aditivos, tales como inhibidores de la corrosión, enzimas, etc. En general, la cantidad de tales aditivos se encuentra en el intervalo de aproximadamente el 0,01 al 3 % en peso del agente de absorción.

15 El agente de absorción está sustancialmente exento de sales básicas inorgánicas, es decir, en general contiene menos de aproximadamente el 10 % en peso, preferentemente menos de aproximadamente el 5 % en peso y en particular menos de aproximadamente el 2 % en peso de sales básicas inorgánicas. Son sales básicas inorgánicas, por ejemplo, carbonatos o hidrogenocarbonatos de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, tales como, en particular, carbonato de potasio (potasa). Evidentemente se puede obtener la sal de metal del ácido aminocarboxílico mediante neutralización *in situ* de un ácido aminocarboxílico con una base inorgánica, tal como hidróxido de potasio; sin embargo, para esto no se usa una cantidad de base que vaya sustancialmente más allá de
20 la cantidad necesaria para la neutralización.

En el caso de la corriente de gas se trata, generalmente, de una corriente de gas que se forma del siguiente modo:

- a) oxidación de sustancias orgánicas, por ejemplo, gases de escape de combustión o gases de humo (flue gas),
- b) compostaje y almacenamiento de sustancias de desecho que contienen sustancias orgánicas o
- c) descomposición bacteriana de sustancias orgánicas.

25 La oxidación se puede llevar a cabo 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. Son sustancias orgánicas que se someten a la combustión habitualmente combustibles fósiles tales como carbón, gas natural, petróleo, gasolina, gasóleo, refinados o queroseno, biodiésel o sustancias de desecho con un contenido de
30 sustancias orgánicas. Son sustancias de partida de la oxidación (parcial) catalítica, por ejemplo, metanol o metano que se puede hacer reaccionar hasta ácido fórmico o formaldehído.

Son sustancias de desecho que se someten a la oxidación, al compostaje o al almacenamiento típicamente basura doméstica, desechos de plástico o basuras de envasado.

35 La combustión de las sustancias orgánicas se realiza, la mayoría de las veces, en instalaciones de combustión habituales con aire. El compostaje y almacenamiento de sustancias de desecho que contienen sustancias orgánicas se realiza, generalmente, en basureros. El gas de escape o el aire de escape de tales instalaciones se puede tratar, ventajosamente, según el procedimiento de acuerdo con la invención.

40 Como sustancias orgánicas para la descomposición bacteriana se usan, habitualmente, estiércol de establo, paja, purín, lodo activado, residuos de fermentación y similares. La descomposición bacteriana se realiza, por ejemplo, en instalaciones de biogás habituales. El aire de escape de tales instalaciones se puede tratar, ventajosamente, según el procedimiento de acuerdo con la invención.

El procedimiento también es adecuado para el tratamiento de los gases de escape de celdas de combustible o instalaciones de síntesis químicas que se sirven de una oxidación (parcial) de sustancias orgánicas.

45 Además, el procedimiento de acuerdo con la invención, naturalmente, también se puede aplicar para tratar gases fósiles no quemados, tales como gas natural, por ejemplo, los denominados gases de veta carbonífera (coal-seam), es decir, gases producidos durante el transporte de carbón; que se recogen y comprimen.

Generalmente, estas corrientes de gas en condiciones normales contienen menos de 50 mg/m³ de dióxido de azufre.

Los gases de partida pueden presentar la presión que se corresponde, aproximadamente, con la presión del aire del entorno, es decir, por ejemplo, presión normal, o una presión que difiere en hasta 100 kPa (1 bar) de la presión normal.

50 Los dispositivos adecuados para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención comprenden al menos una columna de lavado, por ejemplo, cuerpos llenadores, columnas de relleno y de platos y/u otros absorbedores tales como contactores de membrana, lavadores de corriente radial, lavadores de chorro, lavadores de Venturi y lavadores de pulverización rotatorios. El tratamiento de la corriente de gas con el agente de absorción se realiza, a

este respecto, preferentemente en una columna de lavado a contracorriente. A este respecto se alimenta la corriente de gas generalmente en la zona inferior y el agente de absorción en la zona superior de la columna.

5 También son adecuadas para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención columnas de lavado de plástico, tales como poliolefinas o politetrafluoroetileno, o columnas de lavado cuya superficie interna está revestida completa o parcialmente con plástico o goma. Además son adecuados contactores de membrana con carcasa de plástico.

10 La temperatura del agente de absorción asciende en la etapa de absorción en general aproximadamente a de 25 a 70 °C, con el uso de una columna, por ejemplo, de 25 a 60 °C, preferentemente de 30 a 50 °C y de forma particularmente preferente, de 35 a 45 °C en la cabeza de la columna y, por ejemplo, de 40 a 70 °C en el fondo de la columna. Se obtiene un gas de producto pobre en dióxido de carbono y otros constituyentes de gas ácido, es decir, de concentración reducida en estos constituyentes, y un agente de absorción cargado con constituyentes de gas ácido.

15 Del agente de absorción cargado con los constituyentes de gas ácido se puede liberar el dióxido de carbono en una etapa de regeneración, obteniéndose un agente de absorción regenerado. En la etapa de regeneración se reduce la carga del agente de absorción y el agente de absorción regenerado obtenido se devuelve a continuación preferentemente a la etapa de absorción.

Generalmente se regenera el agente de absorción cargado mediante

- 20 a) calentamiento, por ejemplo, a de 70 a 110 °C,
b) descompresión,
c) reextracción con un fluido inerte

o una combinación de dos o todas estas medidas.

25 Por norma general se calienta el agente de absorción cargado para la regeneración y el dióxido de carbono liberado se separa, por ejemplo, en una columna de desorción. Antes de que se introduzca el agente de absorción regenerado de nuevo en el absorbedor, se enfría a una temperatura de absorción adecuada. Para aprovechar la energía contenida en el agente de absorción regenerado caliente, se prefiere precalentar el agente de absorción cargado desde el absorbedor mediante intercambio de calor con el agente de absorción regenerado caliente. Mediante el intercambio de calor se lleva el agente de absorción cargado a una mayor temperatura, de tal manera que en la etapa de regeneración se requiere un menor aporte de energía. Mediante en el intercambio de calor se puede realizar ya también una regeneración parcial del agente de absorción cargado con liberación de dióxido de carbono. La corriente obtenida de fase mixta gas-líquido se conduce a un recipiente de separación de fases, del cual se retira el dióxido de carbono; la fase líquida se conduce para la regeneración completa del agente de absorción a la columna de desorción.

35 Muchas veces, a continuación se comprime el dióxido de carbono liberado en la columna de desorción y se suministra, por ejemplo, a un depósito a presión o a un secuestro. En estos casos puede ser ventajoso llevar a cabo la regeneración del agente de absorción a una mayor presión, por ejemplo, de 200 a 1000 kPa (de 2 a 10 bar), preferentemente de 250 a 500 kPa (de 2,5 a 5 bar). Para esto, el agente de absorción cargado se comprime mediante una bomba hasta la presión de regeneración y se introduce en la columna de desorción. De este modo, el dióxido de carbono se produce con un mayor nivel de presión. La diferencia de presión con respecto al nivel de presión del depósito a presión es menor y, en algunas circunstancias, se puede ahorrar un paso de compresión. Una mayor presión durante la regeneración causa una mayor temperatura de regeneración. A una mayor temperatura de regeneración se puede conseguir una menor carga residual del agente de absorción. Por norma general, la temperatura de regeneración está limitada únicamente por la estabilidad térmica del agente de absorción.

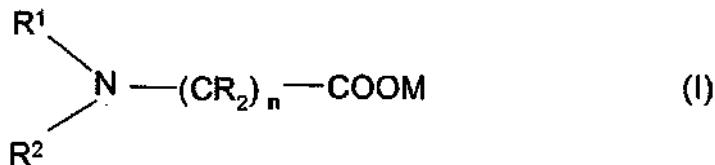
45 Antes del tratamiento de agente de absorción de acuerdo con la invención, el gas de escape de combustión se somete, preferentemente, a un lavado con un líquido acuoso, particularmente con agua, para refrigerar el gas de humo y para humedecer (inactivar) el mismo.

Durante el lavado se pueden retirar también polvos o impurezas gaseosas, tales como dióxido de azufre.

REIVINDICACIONES

1. Agente de absorción que comprende una solución acuosa de

(A) del 15 al 50 % en peso de al menos una sal de aminoácido de fórmula (I)



5 en la que R¹ y R² representan, independientemente entre sí, alquilo o hidroxialquilo, R representa hidrógeno, alquilo o hidroxialquilo, o un resto R junto con R¹ representa alquileno, M representa un metal alcalino y n representa un número entero de 1 a 6, y

10 (B) del 2 al 20 % en peso de al menos una alcanolamina primaria, estando el agente de absorción esencialmente exento de sales básicas inorgánicas.

2. Agente de absorción de acuerdo con la reivindicación 1, conteniendo el agente de absorción del 20 al 40 % en peso de sal de aminoácido (A) y del 5 al 15 % en peso de alcanolamina (B).

3. Agente de absorción de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, representando M potasio.

4. Agente de absorción de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, representando n 1 o 2.

15 5. Agente de absorción de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, estando seleccionada la sal de aminoácido (A) de sal de potasio de ácido *N,N*-dimetilaminoacético, sal de potasio de ácido *N,N*-dietilaminoacético y sal de potasio de ácido *N*-etil-*N*-metilaminoacético.

20 6. Agente de absorción de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, estando seleccionada la alcanolamina (B) de 2-aminoetanol, 3-aminopropanol, 4-aminobutanol, 2-aminobutanol, 5-aminopentanol, 2-aminopentanol, 2-(2-aminoetoxi)etanol.

7. Procedimiento para la retirada de dióxido de carbono de una corriente de gas, en el que la corriente de gas se pone en contacto con un agente de absorción de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes.

8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la presión parcial del dióxido de carbono en la corriente de gas asciende a menos de 50 kPa (500 mbar).

25 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en el que la corriente de gas contiene oxígeno y eventualmente trazas de óxidos de nitrógeno.

10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, 8 o 9, en el que el agente de absorción cargado se regenera mediante

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

o una combinación de dos o todas estas medidas.