

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 024 685**

51 Int. Cl.:

B01D 53/14 (2006.01)

B01D 53/78 (2006.01)

B01D 53/62 (2006.01)

C01B 32/50 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.05.2018 PCT/AU2018/050488**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.11.2018 WO18213873**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.05.2018 E 18805114 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2025 EP 3634607**

54 Título: **Procedimiento y sistema para la captura de dióxido de carbono**

30 Prioridad:

22.05.2017 AU 2017901937

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.06.2025

73 Titular/es:

**COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL
RESEARCH ORGANISATION (100.00%)
Clunies Ross Street
Acton, Australian Capital Territory 2601, AU**

72 Inventor/es:

**PUXTY, GRAEME, DOUGLAS;
CONWAY, WILLIAM;
YANG, QI y
FERON, PAUL, HUBERT, MARIA**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 3 024 685 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

Procedimiento y sistema para la captura de dióxido de carbono

5 **Campo**

La invención se refiere a un procedimiento para la captura de dióxido de carbono a partir de corriente gaseosas.

10 **Antecedentes**

La emisión de dióxido de carbono se considera la causa principal del efecto invernadero y el calentamiento global. En el Protocolo de Kioto, la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el cambio climático fijó objetivos de reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero.

15 Un método para reducir las emisiones de CO₂ atmosférico es mediante su captura y posterior almacenamiento geológico. En la captura postcombustión, el CO₂ en el gas de combustión en primer lugar se separa del nitrógeno y oxígeno residual utilizando un solvente adecuado en un absorbedor. A continuación, se elimina el CO₂ del solvente en un procedimiento denominado "despojamiento" (o regeneración), permitiendo de esta manera reutilizar el solvente. Seguidamente, el CO₂ despojado se licúa mediante compresión y enfriamiento, con etapas
20 de secado adecuadas para evitar la formación de hidratos. La captura postcombustión en esta forma resulta aplicable a una variedad de fuentes de CO₂, incluyendo centrales energéticas, plantas siderúrgicas, hornos de cemento, calcinadores, plantas de biogás, procesamiento de gas natural, formación de metano y fundiciones.

25 Se han investigado soluciones acuosas de amina, y soluciones de alcanolamina en particular, como solventes en la captura postcombustión de CO₂. El procedimiento de captura implica una serie de reacciones químicas que tienen lugar entre el agua, la amina y el dióxido de carbono. Las aminas son bases débiles y pueden experimentar reacciones ácido-base. Una vez disuelto en la solución de amina, el CO₂ acuoso reacciona con el agua y la forma neutra de la amina reacciona para generar carbamato, amina protonada, ácido carbónico (H₂CO₃), iones de bicarbonato acuoso (HCO₃⁻) e iones de carbonato acuoso (CO₃²⁻).
30

La desorción del CO₂ se consigue mediante calentamiento de una solución acuosa de amina que contiene CO₂. Los dos efectos principales del calentamiento son reducir la solubilidad física del CO₂ en la solución, y reducir el pK_a de la amina, resultando en una reducción concomitante del pH y de la capacidad de absorción de CO₂, el efecto neto de los cuales es la liberación de CO₂. El grado de la reducción del pK_a está gobernado por la entalpía de la reacción de protonación de la amina, que a su vez está gobernada por la estructura química de la amina. Todas las demás reacciones, incluyendo la formación de carbamato, presentan entalpías de reacción pequeñas y son insensibles a la temperatura. Normalmente, la entalpía de la protonación de aminas es cuatro a ocho veces mayor que las entalpías de las reacciones del carbonato y dos a cuatro veces mayor que la entalpía de formación de carbamato. Es la reducción del pH con el calentamiento lo que impulsa la reversión del carbamato y la formación de carbonato/bicarbonato durante la desorción, y no cualquier reducción significativa de la estabilidad.
35 40

La capacidad cíclica ($\alpha_{ciclica}$) de una solución acuosa de amina se define como los moles de CO₂ que pueden ser absorbidos y liberados por mol de amina mediante ciclado del absorbente entre una temperatura baja ($\alpha_{cargado}$) y una temperatura alta ($\alpha_{descargado}$): $\alpha_{ciclico} = \alpha_{cargado} - \alpha_{descargado}$. En términos químicos, esta capacidad cíclica está gobernada principalmente por el cambio del pK_a de amina con la temperatura. Cuanto mayor es esta capacidad cíclica, más eficiente es la amina. La monoetanolamina al 30 % en peso, utilizada actualmente en la captura industrial de CO₂, posee una capacidad cíclica indeseable de aproximadamente $\alpha_{ciclica} = 0,11$ (40 °C a 80 °C).
45

50 El documento n.º US 2015/0367281 describe un procedimiento para la absorción de un gas ácido, que implica poner en contacto el gas ácido con un compuesto de bencilamina y un cosolvente que reduce la presión de vapor de la bencilamina. La utilización de determinados cosolventes también alivia el problema de la formación de precipitados debido a la baja solubilidad del anión formado a partir de la reacción del compuesto de bencilamina con dióxido de carbono.
55

El documento n.º US 2015/125372 da a conocer composiciones acuosas para la captura de un gas ácido, tal como CO₂. Las composiciones acuosas comprenden una sal orgánica y un compuesto de amina. Se da a conocer un amplio abanico de compuestos amina adecuados, incluyendo compuestos con un grupo de amina primaria (-NH₂) unido a un N-heterociclo mediante un conector etileno (-CH₂-CH₂) o propileno (-CH₂-CH₂-CH₂-).
60

El documento n.º US 2012/294785 da a conocer composiciones para la captura de un gas ácido, tal como CO₂. Las composiciones comprenden una amina primaria o secundaria en combinación con un compuesto azabíciclo o un compuesto de anillo N-heteroaromático. Los Ejemplos 5 a 7 dan a conocer composiciones acuosas que comprenden piperazina en combinación con un compuesto de aminopiridina en el que un grupo amina (-NH₂, -NHCH₃ o -N(CH₃)₂) está unido directamente a un anillo de piridina.
65

Sigue existiendo una necesidad de identificación de aminas y sistemas que proporcionen propiedades mejoradas y/o reduzcan los problemas en la captura y liberación del dióxido de carbono.

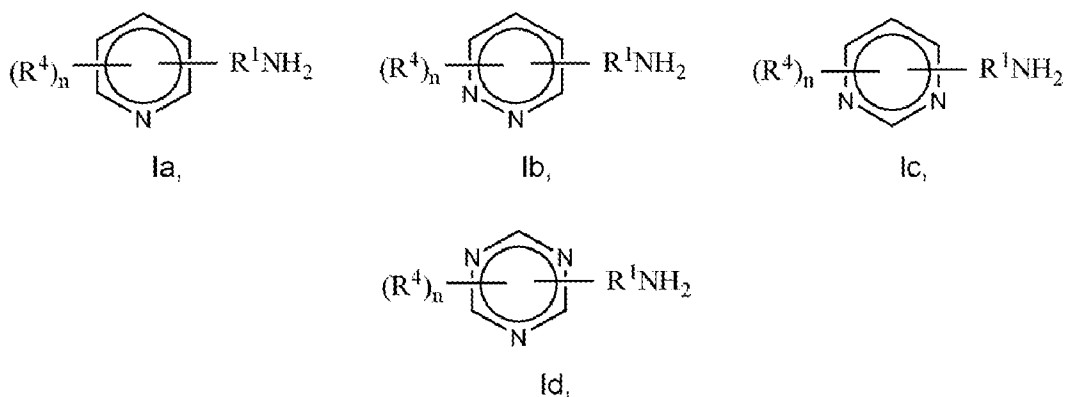
Descripción resumida de la invención

5

La invención proporciona un procedimiento para absorber dióxido de carbono a partir de una corriente de gas que contiene dióxido de carbono, que comprende la puesta en contacto de la corriente gaseosa con un absorbente que comprende una composición acuosa que comprende por lo menos 10 % en peso de agua y un compuesto heteroaromático sustituido que se selecciona de la fórmula la, lb, lc, ld y mezclas de dos o más de

10

las mismas:



en las que:

15

R¹ es metileno,

R⁴ es un sustituyente opcional de carbonos seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁ a C₄, hidroxil, hidroxil-alquilo C₁ a C₄, alcoxi C₁ a C₄, alcoxi C₁ a C₄-(alquilo C₁ a C₄), y

20

n es 0, 1 o 2.

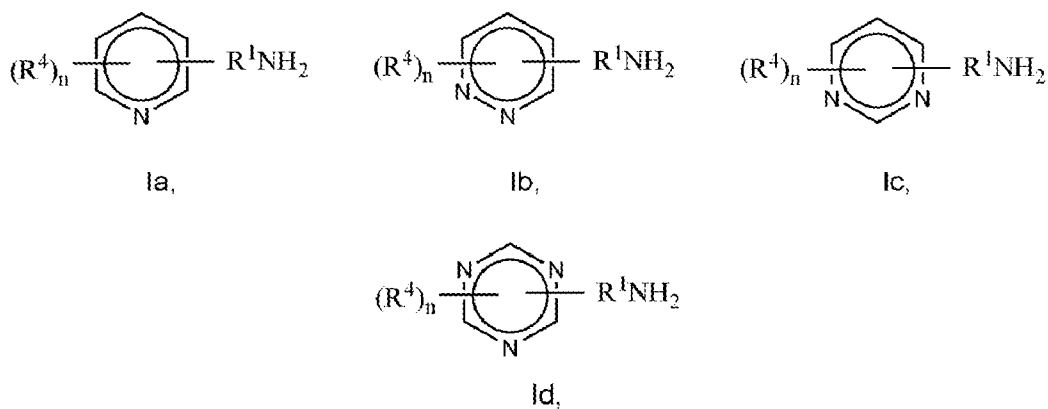
La invención proporciona, además, una composición de dióxido de carbono absorbido, que comprende:

25

A. un solvente acuoso que contiene agua en una cantidad de por lo menos 10 % en peso de la composición,

B. por lo menos un compuesto absorbente para dióxido de carbono que comprende un compuesto heteroaromático sustituido seleccionado de la fórmula la, lb, lc, ld y mezclas de dos o más de las mismas:

30



en las que:

35

R¹ es metileno,

R⁴ es un sustituyente opcional de carbonos seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁ a C₄, hidroxil, hidroxil-alquilo C₁ a C₄, alcoxi C₁ a C₄, alcoxi C₁ a C₄-(alquilo C₁ a C₄) y

n es 0, 1 o 2, y

5 C. dióxido de carbono absorbido, preferentemente en una cantidad de por lo menos 1 % en peso, en donde el dióxido de carbono absorbido se encuentra a una concentración superior a la concentración de equilibrio al exponer la solución al aire a una temperatura inferior al punto de ebullición del solvente.

10 En un conjunto de realizaciones, la concentración de compuesto heteroaromático sustituido es de entre 1 % en peso y 80 % en peso de la composición acuosa, preferentemente de entre 10 % en peso y 80 % en peso de la composición acuosa.

En un conjunto de realizaciones, la cantidad de agua en la composición acuosa es de por lo menos 20 % en peso.

15 El procedimiento de la invención puede llevarse a cabo, además, utilizando un absorbente adicional para el dióxido de carbono además del compuesto heteroaromático sustituido. La proporción en peso entre el compuesto heteroaromático sustituido y el absorbente adicional puede ser, por ejemplo, de entre 1:10 y 10:1.

20 El compuesto heteroaromático sustituido de la composición proporciona una elevada capacidad cíclica para el dióxido de carbono, permitiendo una captura y desorción eficientes del dióxido de carbono, a la vez que proporcionan una baja presión de vapor en solución acuosa y una buena solubilidad del compuesto heteroaromático sustituido y las especies formadas al absorberse el dióxido de carbono. Por lo tanto, la composición acuosa puede utilizarse sin un requisito de cosolventes específicos y proporciona flexibilidad en la formulación de composiciones acuosas para la captura y liberación del dióxido de carbono.

25 Los presentes inventores han encontrado que la estabilidad a largo plazo del compuesto heteroaromático sustituido durante la captura de CO₂, particularmente en donde R¹ es metileno de acuerdo con la invención, resulta potenciada en la presencia de una amina adicional de basicidad más alta que el compuesto heteroaromático sustituido. En una realización preferente, el absorbente comprende, además, una amina seleccionada de aminas terciarias y aminas primarias y secundarias estéricamente impedidas y mezclas de las mismas que presentan una basicidad más elevada que el compuesto heteroaromático sustituido. En particular, en el caso de la presente invención en el que R¹ es metileno (tal como para (aminometil)piridinas), la amina adicional seleccionada de aminas terciarias y aminas primarias y secundarias estéricamente impedidas y mezclas de las mismas normalmente presenta un pK_a de por lo menos 8,85 a 25 °C. Un pK_a de 8,85 es aproximadamente 0,25 superior al pK_a de las (aminometil)piridinas, específicamente cada una de 2-(aminometil)piridina, 3-(aminometil)piridina y 4-(aminometil)piridina.

40 Tal como se utiliza en la presente memoria, excepto en donde el contexto requiera lo contrario, el término "comprende" y variaciones del término, tales como "comprendiendo" y "comprendido", no pretenden excluir aditivos, componentes, enteros o etapas adicionales.

Descripción detallada

Breve descripción de los dibujos

45 Se describen ejemplos de la invención en referencia a los dibujos adjuntos.

En los dibujos:

50 La Figura 1 es un diagrama esquemático de un sistema utilizado para eliminar dióxido de carbono de una mezcla de gases según la presente invención.

55 La Figura 2 muestra vistas en sección parcial de un aparato de columna de pared mojada (WWC, por sus siglas en inglés) y la parte de columna del aparato WWC utilizado para evaluar y comparar las tasas de absorción de CO₂.

60 La Figura 3 es un gráfico que incluye 5 gráficos que muestran los coeficientes de transferencia másica total de CO₂, K_G, a 40,0 °C para una serie de absorbentes acuosos de (aminometil)piridina (AMPy) y monoetanolamina (MEA) acuosa entre 0,0 y 0,4 CO₂/mol de amina. Entre las (aminometil)piridinas examinadas se incluyen 2-(aminometil)piridina (2-AMPy), 3-(aminometil)piridina (3-AMPy) y 4-(aminometil)piridina (4-AMPy), cada una a una concentración de 6,0 M. Se incluye monoetanolamina (MEA) a modo de comparación. Los gráficos, en el lado izquierdo del gráfico, son, en orden desde la inferior: 2-AMPy, 3-AMPy, 4-AMPy y MEA.

65 La Figura 4 es un gráfico de datos de los equilibrios de vapor-líquido que comparan la cantidad de CO₂ absorbida como función de la presión parcial de CO₂ para 3-AMPy 6,0 M y BZA 2,6 M, cada uno a 295 °K, 313 °K y 333 °K. Resulta evidente la capacidad adicional del absorbente 3-AMPy más concentrado.

La Figura 5 es un gráfico que presenta 5 gráficas que muestran los coeficientes de transferencia másica total de CO₂ (K_G) a 40 °C para una serie de absorbentes de 4-AMPy y mezclas de 0,0 a 0,4 moles de CO₂/moles de amina. Entre las gráficas se incluyen, de parte superior a inferior en el lado izquierdo del gráfico: 4-AMPy 3 M + MEA 3,0 M, 4-AMPy 6,0 M, MEA 6,0 M, 4-AMPy 3,0 M + DMEA 3,0 M y 4-AMPy 3,0 M + AMP 3,0 M.

La Figura 6 es un gráfico que incluye 4 gráficas de viscosidad de las soluciones absorbentes a 40 °C frente a las cargas de CO₂ de 0,0 a 0,4 moles de CO₂/moles totales de amina para la solución acuosa de sorbente, incluyendo soluciones absorbentes, de parte superior a inferior en el lado izquierdo del gráfico: 4-AMPy 3,0 M + AMP 3,0 M; 4-AMP 3,0 m + DMEA 3,0 m; 4-AMPy 6 M, y 4-AMPy 3,0 M + MEA 3,0 M.

La Figura 7 es un gráfico que muestra 5 gráficas que comparan estimaciones del modelo de consumo de energía del rehervidor (kJ/kg de CO₂) para un abanico de absorbentes como función de la proporción entre caudales de líquido y de gas (L/G) (kg/kg) para los absorbentes, de parte superior a inferior en el lado derecho del gráfico: MEA al 30 % en peso; 3-AMPy:AMP 4:2; 3-AMPy:AMP 5:1 M; 3-AMPy 6 M; 3-AMPy:AMP 3:3 M.

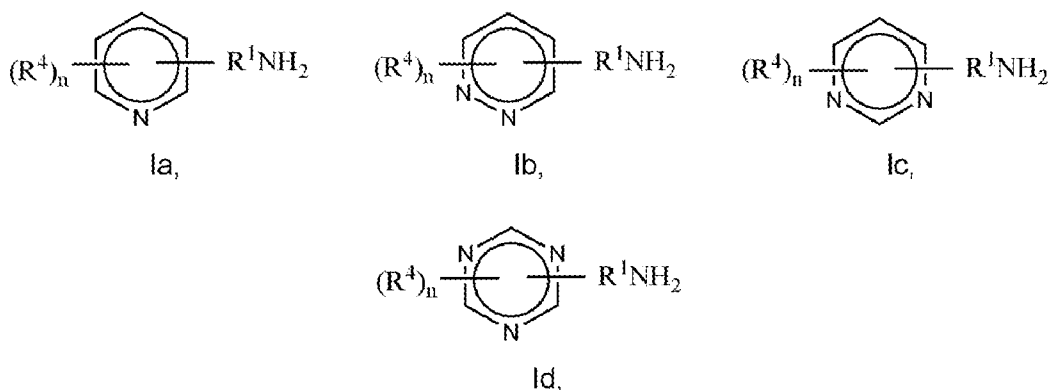
La Figura 8 es un gráfico que compara el requisito de energía del rehervidor (GJ/tonelada de CO₂) con una proporción de flujo de líquido/gas creciente (kg/kg) para el 90 % de captura a 101,3 kPa (15 kPa de CO₂) para 3-AMPy 6 M acuoso frente a MEA 5 M (al 30 % en peso).

La Figura 9 es un gráfico que muestra la concentración de 3-AMPy y dímero de imina mediante espectroscopía de IR (puntos sólidos) y HPLC (círculos) a lo largo de 1.500 horas de operación.

La Figura 10 es un gráfico que muestra el cambio de concentración con el tiempo de funcionamiento de la planta piloto de 3-AMPy, AMP y dímero de imina formado a partir de 3-AMPy utilizando la solución acuosa de absorbente que contenía 3-AMPy 3 M y AMP 3 M en la captura de CO₂.

La Figura 11 es un gráfico que compara la entalpía y la entropía de protonación de un abanico de aminas. Los cuadrados rojos permiten la comparación de 4 compuestos aromáticos de aminometilo diferentes y 2-feniletilamina para ilustrar la diferencia entre un grupo de enlace metilo y un grupo de enlace de una cadena alquilo, específicamente etilo.

La composición absorbente acuosa para la absorción de dióxido de carbono a partir de la corriente gaseosa comprende por lo menos 10 % en peso de agua y un compuesto heteroaromático sustituido seleccionado de la fórmula Ia, Ib, Ic, Id y mezclas de dos o más de las mismas:



en las que:

- 40 R¹ es metileno,
- R⁴ es un sustituyente opcional de carbonos seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁ a C₄, hidroxi, hidroxi-alquilo C₁ a C₄, alcoxi C₁ a C₄, alcoxi C₁ a C₄-(alquilo C₁ a C₄), y
- 45 n es 0, 1 o 2.

Preferentemente, la fórmula I es de fórmula Ia:



Ia.

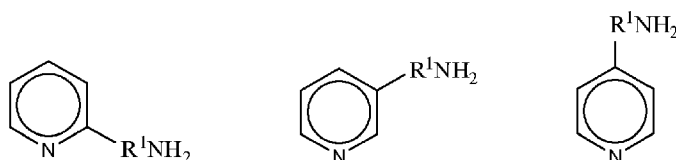
en la que:

5 R¹ es metileno,

R⁴ es un sustituyente opcional de carbonos seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁ a C₄, hidroxil, hidroxil-alquilo C₁ a C₄, alcoxi C₁ a C₄, alcoxi C₁ a C₄-(alquilo C₁ a C₄), y

10 n es 0, 1 o 2.

Todavía más preferentemente, el compuesto heteroaromático sustituido se selecciona del grupo que consiste en la fórmula IIa, IIb, IIc y mezclas de dos o más de las mismas:



IIa,

IIb,

IIc,

15

en las que R¹ es metileno.

20 Entre los ejemplos de compuestos heteroaromáticos sustituidos se incluyen 2-(aminometil)piridina, 3-(aminometil)piridina, 4-(aminometil)piridina o una mezcla de dos o más de las mismas.

25 La composición absorbente no necesita incluir líquidos iónicos o sales orgánicas, tales como catión de imidazolio o sales de amonio cuaternario y normalmente incluirá un contenido de agua superior a 15 % en agua de la composición absorbente, tal como por lo menos 20 % en peso.

25

30 Las composiciones del compuesto heteroaromático sustituido, particularmente las (aminometil)piridinas, presentan una menor susceptibilidad a la degradación térmica y oxidativa que una solución de MEA al 30 % en peso debido a la estabilidad química inherente proporcionada por la estructura de anillo heteroaromático. Preferentemente, la capacidad de absorción cíclica de la solución para CO₂ es comparable a la de una solución terciaria o de amina estéricamente impedida y la tasa de absorción del gas diana es comparable o superior a la de una solución de MEA al 30 % en peso.

30

35 Por lo menos uno de los compuestos heteroaromáticos sustituidos puede constituir el total del compuesto absorbente de dióxido de carbono o puede estar presente en solución con otros compuestos absorbentes de dióxido de carbono adecuados de manera que el total de compuestos absorbentes de gases comprende uno o más compuestos absorbentes de gases además del compuesto heteroaromático sustituido. El compuesto heteroaromático sustituido preferentemente comprende por lo menos 1 % en peso, más preferentemente entre 1 % en peso y 80 % en peso, todavía más preferentemente entre 1,5 % en peso y 80 % en peso, todavía más preferentemente entre 5 % y 80 % en peso, más preferentemente entre 10 % en peso y 80 % en peso, tal como entre 15 % en peso y 80 % en peso, entre 20 % en peso y 80 % en peso, o entre 25 % en peso y 80 % en peso, respecto al peso total de la solución. En algunas realizaciones, la concentración del compuesto heteroaromático sustituido en la composición acuosa es de entre 30 % en peso y 80 % en peso, tal como entre 40 % en peso y 80 % en peso, entre 50 % en peso y 80 % en peso o entre 60 % en peso y 80 % en peso. La elevada solubilidad del compuesto heteroaromático sustituido permite utilizar elevadas cargas en solución acuosa y proporciona, además, un compuesto intermedio estable en solución en el procedimiento de absorción de dióxido de carbono. Por lo tanto, proporciona ventajas prácticas significativas a este respecto en comparación con bencilamina y sus derivados.

35

40

45

50 El % en peso total de por lo menos un compuesto absorbente (incluyendo el compuesto heteroaromático sustituido) en solución es preferentemente de por lo menos 20 % en peso, más preferentemente de por lo menos

50

25 % en peso, todavía más preferentemente de por lo menos 30 % en peso, aún todavía más preferentemente de por lo menos 40 % en peso, y aún todavía más preferentemente por lo menos 50 % en peso respecto al peso total de la solución. Este componente normalmente consistirá en el compuesto heteroaromático sustituido y opcionalmente uno o más compuestos seleccionados de aminas y en la realización preferente, por lo menos uno de los compuestos heteroaromáticos sustituidos con aminometilo y una o más aminas seleccionadas de amina terciaria o amina primaria o secundaria impedida estéricamente que presenta una mayor basicidad que los compuestos heteroaromáticos sustituidos.

En un conjunto de realizaciones, la composición absorbente puede comprender:

el compuesto heteroaromático en una cantidad de entre 10 % en peso y 80 % en peso, tal como entre 15 % en peso y 80 % en peso, entre 20 % en peso y 80 % en peso, o entre 25 % en peso y 80 % en peso respecto al peso total de la solución,

opcionalmente un absorbente de amina adicional para el dióxido de carbono en una cantidad de hasta 70 % en peso, tal como entre 10 % en peso y 70 % en peso,

agua en una cantidad de por lo menos 10 % en peso, tal como entre 10 % en peso y 90 % en peso, o entre 20 % en peso y 80 % en peso.

Pueden estar presentes componentes adicionales, tales como solventes, solutos u otros materiales.

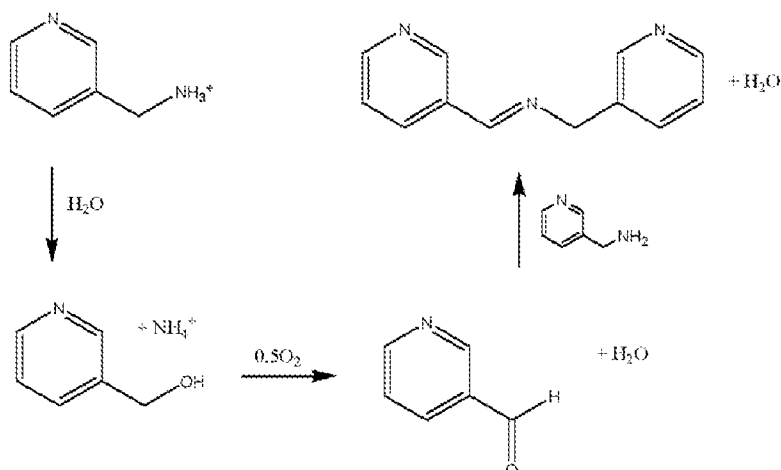
En el caso de que esté presente absorbente amina adicional para el dióxido de carbono, la proporción en peso entre el heteroaromático sustituido y la amina adicional puede estar comprendida, por ejemplo, en el intervalo de entre 99:1 y 1:10, tal como de entre 1:10 y 10:1 o de entre 1:5 y 5:1.

En una realización, la solución puesta en contacto con la corriente gaseosa comprende uno o más compuestos absorbentes de gas dióxido de carbono adicionales seleccionados de aminas e imidazoles además del compuesto heteroaromático sustituido. La amina o aminas adicionales pueden seleccionarse de aminas primarias, secundarias y terciarias.

Entre los ejemplos de aminas adecuadas se incluyen aminas primarias, tales como monoetanolamina, etilendiamina, 2-amino-2-metil-1-propanol, 2-amino-2-metil-etanolamina y bencilamina; aminas secundarias, tales como N-metiletanolamina, piperazina, piperidina y piperidina sustituida, 3-piperidín-meatnol, 3-piperidín-etanol, 2-piperidín-metanol, 2-piperidín-etanol, dietanolamina, diglicolamina y diisopropanolamina, y aminas terciarias, tales como N-metildietanolamina, N-piperidín-metanol, N-piperidín-etanol, N,N-dimetilaminoetanol y 3-quinclidinol; imidazol e imidazol N-funcionalizado y aminoácidos, tales como taurina, sarcosina y alanina.

El procedimiento resulta particularmente eficaz en la captura de CO₂ en la presencia de un componente amina adicional seleccionado de aminas terciarias y aminas primarias y secundarias estéricamente impedidas.

Los presentes inventores han encontrado mediante ensayos en planta piloto que los (aminometil)heteroaromáticos, particularmente las (aminometil)piridinas, se degradan lentamente en el caso de que la corriente gaseosa contenga un componente de oxígeno significativo, lo que es el caso con frecuencia en las corrientes gaseosas de combustión. El producto resultante de la oxidación es una imina, que es un dímero. La formación del dímero se entiende que ocurre de acuerdo con el esquema mostrado a continuación:



El modo de degradación se considera que es único de los aromáticos sustituidos con aminometilo y heteroaromáticos sustituidos con aminometilo, ya que la misma estabilidad del dímero que surge a través de la conjugación con el anillo aromático no resulta posible para las cadenas alquilo. El esquema anterior y la estabilización de la imina es consistente con un esquema sintético informado para la preparación de heterocíclicos más complejos, tales como bencimidazoles sustituidos aromáticos y heteroaromáticos en Green Chem., 2013, 15, 2713-2717. La imina resultante resulta favorecida, ya que forma una estructura estable de enlaces π conjugados. Esta estabilización no se extiende a heteroaromáticos sustituidos con aminoalquilo, en los que el grupo de enlace alquilo es etilo o un alquilo de cadena más larga que experimenta degradación a través de rutas similares a las aminas alifáticas, tales como la formación de ácidos carboxílicos, aldehídos y aminoácidos (C. Gouedard, D. Picq, F. Launay, P-L. Carrette, Int. J. Greenh. Gas Con., 10, 244 (2012)).

Los presentes inventores han encontrado que la formación de la imina y la degradación resultante del heteroaromático sustituido con aminometilo resulta inhibida en la presencia de una amina, particularmente una amina terciaria o amina primaria o secundaria estéricamente impedida que presenta una basicidad más alta que el heteroaromático sustituido con aminometilo. Por ejemplo, un pK_a por lo menos 0,25 superior al pK_a del aminometil-heteroaromático. En el caso de las (aminometil)piridinas, el pK_a de 2-(aminometil)piridina, 3-(aminometil)piridina y 4-(aminometil)piridina a 25 °C es de 8,6. Resulta preferente que la amina adicional, particularmente una amina estéricamente impedida o amina terciaria, presente un pK_a de por lo menos 8,85, tal como un pK_a de por lo menos 9, un pK_a de entre 8,85 y 11,5 o un pK_a de entre 9 y 11,5. Se considera que la basicidad más alta adsorbe protones del gas ácido en solución, inhibiendo de esta manera la etapa inicial en el procedimiento de degradación. En la práctica, la utilización combinada de una (aminometil)piridina con una amina seleccionada del grupo que consiste en aminas terciarias y aminas primarias y secundarias estéricamente impedidas y mezclas de las mismas de basicidad más alta, tal como 2-amino-2-metil-1-propanol se ha encontrado que reduce muy drásticamente la formación de imina y la degradación resultante de la (aminometil)piridina.

Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión "amina estéricamente impedida" se define como aquellos compuestos que contienen por lo menos un grupo amino primario o secundario unido a un átomo de carbono secundario o terciario. En una realización, la amina estéricamente impedida es un grupo amino secundario unido a un átomo de carbono secundario o terciario o a un grupo amino primario unido a un átomo de carbono terciario. Entre los ejemplos de aminas estéricamente impedidas y aminas terciarias adecuadas se incluyen aquellas mostradas en la tabla a continuación, con el pK_a correspondiente a 25 °C.

Base	pK_a a 25 °C
2-amino-1-propanol	9,5
2-amino-2-metil-1-propanol	9,7
piperidina	11,1
2-piperidinilmetanol	10,1
3-piperidinilmetanol	10,4
4-piperidinilmetanol	10,6
2-piperidiniletanol	10,5
4-piperidiniletanol	10,6
2-(dimetilamino)etanol	9,2

Otras aminas terciarias y aminas estéricamente impedidas adecuadas de la basicidad requerida resultará fácilmente evidente para el experto en la materia al considerar el mecanismo de degradación de referencia y método de inhibición de formación de imina anteriormente indicados.

De acuerdo con lo anteriormente indicado, en un aspecto preferente, la amina adicional opcionalmente presente en la composición está presente en una cantidad de entre 10 % en peso y 70 % en peso del absorbente. En un aspecto adicional, el absorbente comprende:

entre 10 % en peso y 80 % en peso de (aminometil)piridina que comprende uno o más de 2-(aminometil)piridina, 3-(aminometil)piridina y 4-(aminometil)piridina;

entre 10 % en peso y 70 % en peso de amina seleccionada de aminas terciarias y aminas primarias y secundarias estéricamente impedidas y mezclas de las mismas de pK_a igual a por lo menos 8,85, preferentemente de 2-amino-1-propanol, 2-amino-2-metil-1-propanol, piperidina, 2-piperidinilmetanol, 3-piperidinilmetanol, 4-piperidinilmetanol, 2-piperidiniletanol, 4-piperidiniletanol y 2-(dimetilamino)etanol, y lo más preferentemente, 2-amino-2-metil-1-propanol y

entre 20 % en peso y 80 % en peso de agua.

En una realización adicional, el absorbente comprende:

5 entre 20 % en peso y 60 % en peso de (aminometil)piridina que comprende uno o más de 2-(aminometil)piridina, 3-(aminometil)piridina y 4-(aminometil)piridina;

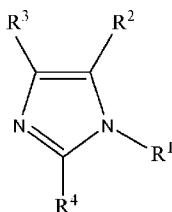
10 entre 10 % en peso y 50 % en peso de amina seleccionada de aminas terciarias y aminas primarias y secundarias estéricamente impedidas y mezclas de las mismas de pK_a igual a por lo menos 8,85, preferentemente de 2-amino-1-propanol, 2-amino-2-metil-1-propanol, piperidina, 2-piperidinilmetanol, 3-piperidinilmetanol, 4-piperidinilmetanol, 2-piperidiniletanol, 4-piperidiniletanol y 2-(dimetilamino)etanol, y lo más preferentemente, 2-amino-2-metil-1-propanol, y

15 entre 20 % en peso y 70 % en peso de agua.

Las aminas terciarias y estéricamente impedidas normalmente son solubles en la composición a la concentración deseada a 25 °C. Preferentemente, la amina terciaria y la amina estéricamente impedida son solubles en agua a 25 °C.

20 En una realización adicional, la solución comprende un absorbente amina seleccionado de imidazol y más preferentemente un imidazol N-funcionalizado. Pueden encontrarse imidazoles N-funcionalizados en el documento n.º US8741246.

25 Los imidazoles N-funcionalizados adecuados se dan a conocer en la patente n.º US 8.741.246 de fórmula (2):



(2)

en la que:

30 R¹ es alquilo C₁₋₂₀ sustituido o no sustituido, alqueno C₂₋₂₀ sustituido o no sustituido, alquino C₂₋₂₀ sustituido o no sustituido, heteroalquilo C₁₋₂₀ sustituido o no sustituido, heteroalqueno C₂₋₂₀ sustituido o no sustituido, heteroalquino C₂₋₂₀ sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, heterocicloalquilo sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido, heteroarilo sustituido o no sustituido, tio sustituido o no sustituido, amino sustituido o no sustituido, alcoxilo sustituido o no sustituido, ariloxilo sustituido o no sustituido, sililo, siloxilo, ciano o nitro, y

40 R², R³ y R⁴ se seleccionan, cada uno independientemente, de hidrógeno, halógeno, hidroxilo, alquilo C₁₋₂₀ sustituido o no sustituido, alqueno C₂₋₂₀ sustituido o no sustituido, alquino C₂₋₂₀ sustituido o no sustituido, heteroalquilo C₁₋₂₀ sustituido o no sustituido, heteroalqueno C₂₋₂₀ sustituido o no sustituido, heteroalquino C₂₋₂₀ sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, heterocicloalquilo sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido, heteroarilo sustituido o no sustituido, tio sustituido o no sustituido, alcoxilo sustituido o no sustituido, ariloxilo, amino sustituido o no sustituido, ciano o nitro.

45 Entre los ejemplos específicos de dichos compuestos se incluyen los 1-N-(alquilo C₁ a C₂₀) imidazoles, tales como 1-butil-imidazol.

En alguna realización, la solución comprende una combinación de imidazoles N-funcionalizados y una o más aminas además del compuesto heteroaromático sustituido.

50 La amina o aminas que pueden utilizarse además de los imidazoles N-funcionalizados pueden seleccionarse del grupo que consiste en aminas primarias, secundarias y terciarias, incluyendo los ejemplos específicos de dichas aminas indicados anteriormente.

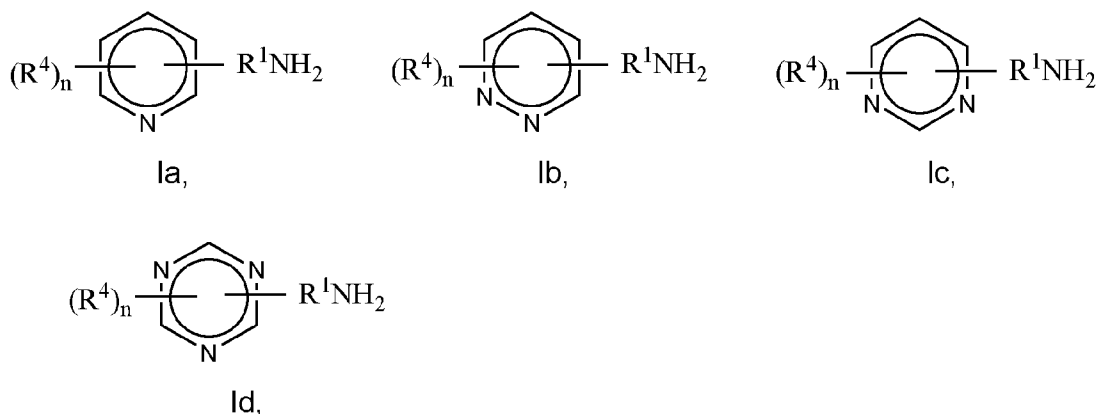
55 En otro aspecto de la exposición, un procedimiento para eliminar el gas dióxido de carbono de una mezcla gaseosa incluye: poner en contacto una mezcla de gases que es rica en dióxido de carbono con una solución

absorbente, tal como se ha descrito anteriormente, para formar una solución rica en gas objetivo y una mezcla gaseosa que sea pobre en gas objetivo, y desorber el gas dióxido de carbono de la solución. Se proporciona, además, la utilización de un compuesto heteroaromático sustituido en solución acuosa a una concentración de por lo menos 20 % en peso, respecto al peso total de la solución, para absorber el dióxido de carbono de una corriente gaseosa. La desorción del dióxido de carbono puede facilitarse mediante un incremento de la temperatura, reducción de la presión, cambio del pH o una combinación de dichos factores. Es una ventaja significativa de la invención que la capacidad cíclica del CO₂ producida por dichos cambios en términos generales es superior para el compuesto heteroaromático sustituido que se ha utilizado en el procedimiento de la invención que el equivalente molar de otros absorbentes, tales como monoetanolamina.

En un aspecto de la invención se proporciona, además, una composición de dióxido de carbono absorbido, que comprende:

A. un solvente acuoso que contiene agua en una cantidad de por lo menos 10 % en peso de la composición,

B. por lo menos un compuesto absorbente para dióxido de carbono que comprende un compuesto heteroaromático sustituido seleccionado de las fórmulas Ia, Ib, Ic, Id y mezclas de dos o más de las mismas:



en las que:

R¹ es metileno,

R⁴ es un sustituyente de carbonos opcional seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁ a C₄, hidroxil, hidroxil-alquilo C₁ a C₄, alcoxi C₁ a C₄, alcoxi C₁ a C₄-(alquilo C₁ a C₄), y

n es 0, 1 o 2, y

C. dióxido de carbono absorbido, preferentemente en una cantidad de por lo menos 1 % en peso, en donde el dióxido de carbono absorbido se encuentra a una concentración superior a la concentración de equilibrio cuando la solución se expone al aire a una temperatura inferior al punto de ebullición del solvente.

Preferentemente, la concentración del dióxido de carbono absorbido es por lo menos dos veces (y todavía más preferentemente por lo menos cinco veces) la concentración de equilibrio cuando la solución se expone al aire a una temperatura inferior al punto de ebullición del solvente acuoso, representando de esta manera la concentración absorbida de dióxido de carbono en el solvente durante el procedimiento de absorción previamente descrito. La cantidad de fondo de CO₂ generalmente será inferior a 0,1 % en peso respecto al peso total de la solución. En una realización, el dióxido de carbono absorbido constituirá por lo menos 0,2 % en peso respecto al peso total de la solución al absorber el gas, más preferentemente por lo menos 1 %, y todavía más preferentemente por lo menos 10 % de dióxido de carbono absorbido en peso respecto al peso total de la solución.

En una realización, la solución comprende una o más aminas además del compuesto heteroaromático sustituido. Las aminas adicionales pueden seleccionarse, por ejemplo, de aminas primarias, secundarias y terciarias, que opcionalmente incluyen imidazoles N-funcionalizados, tales como aquellas de fórmula (2).

En un conjunto de realizaciones, el total del componente absorbente y agua constituyen por lo menos 40 %, preferentemente por lo menos 50 %, más preferentemente por lo menos 60 %, todavía más preferentemente por lo menos 70 % y aún más preferentemente por lo menos 80 % (tal como por lo menos 90 %) en peso de la composición total.

La Figura 1 proporciona una ilustración de una realización de un procedimiento para la captura de dióxido de carbono de una corriente de gas de combustión. El procedimiento (100) incluye un reactor de absorción (102), para absorber CO₂ de una corriente de gas de combustión, y un reactor de desorción (104) para desorber CO₂.

El reactor de absorción (102) incluye una primera entrada (106), una segunda entrada (108), una primera salida (110) y una segunda salida (112), y una región de contacto (114) de absorción de gas. La primera entrada (106) del reactor de absorción (102) es una entrada de gas de combustión por la que entra un gas de combustión rico en CO₂ en la columna de absorción (102). La segunda entrada (108) es una entrada de solución absorbente para el absorbente acuoso (tal como las soluciones absorbentes heteroaromáticas sustituidas, indicadas anteriormente en la presente memoria) por la que entra un absorbente pobre en CO₂ en la columna de absorción (102). El gas de combustión rico en CO₂ y el absorbente pobre en CO₂ entran en contacto en la región de contacto (114) de absorción de gas. En esta región, el CO₂ en el gas de combustión rico en CO₂ es absorbido en la solución absorbente, donde se une en solución para formar un gas de combustión pobre en CO₂ y una solución absorbente rica en CO₂.

A llevar a cabo el procedimiento de la invención, la composición acuosa puede comprender una mezcla de compuestos heteroaromáticos sustituidos opcionalmente.

El medio local de la solución puede alterarse en la columna de absorción para favorecer la reacción de absorción, p. ej., para incrementar la absorción de CO₂ en la solución, donde se une al compuesto heteroaromático sustituido. Dichas alteraciones del medio local pueden incluir un cambio del pH, un cambio en la temperatura de la solución, un cambio en la presión, etc. Alternativa o adicionalmente, la solución puede incluir otros compuestos que ayudan en la absorción del CO₂. Estos compuestos pueden alterar la afinidad o capacidad de absorción del compuesto heteroaromático sustituido para CO₂, o estos compuestos también pueden absorber CO₂.

En el caso de que se añadan compuestos adicionales a la solución absorbente en el reactor de absorción (102), el procedimiento puede incluir adicionalmente medios para eliminar dichos compuestos.

La absorción de CO₂ a partir del gas de combustión rico en CO₂ en la solución absorbente resulta en un gas pobre en CO₂ y una solución absorbente rica en CO₂. El gas pobre en CO₂ todavía puede incluir algo de CO₂, aunque a una concentración más baja que el gas de combustión rico en CO₂, por ejemplo una concentración residual de CO₂.

El gas pobre en CO₂ sale de la columna de absorción (102) por la primera salida (110), que es una salida de gas pobre en CO₂. La solución absorbente rica en CO₂ sale de la columna de absorción por la segunda salida (112), que es una salida de absorbente rico en CO₂.

La composición acuosa puede incluir, si se desea, solventes, además de agua, con el fin de modificar la solubilidad del compuesto aromático sustituido y/o otros absorbentes que pueden estar presentes en la composición. Pueden seleccionarse ejemplos de cosolventes, por ejemplo, del grupo que consiste en glicoles y derivados de glicol. Por ejemplo, los cosolventes pueden seleccionarse del grupo que consiste en éteres de glicol, ésteres de éteres de glicol, ésteres de glicol, alcoholes alifáticos de cadena corta, tales como alcoholes C₁ a C₄, alcoholes alifáticos de cadena larga, alcoholes aromáticos de cadena larga, amidas, ésteres, cetonas, fosfatos, carbonatos orgánicos y compuestos de organoazufre.

El reactor de desorción (104) incluye una entrada (118), una primera salida (120), una segunda salida (122) y una región de desorción (124) de gas. La salida (112) del absorbente rico en CO₂ de la columna de absorción (102) forma la entrada (118) de la columna de desorción (104). La desorción del CO₂ a partir de la solución rica en CO₂ ocurre en la región (124) de desorción de gas.

La desorción de CO₂ de la solución rica en CO₂ puede implicar la aplicación de calor o una reducción de la presión para favorecer el procedimiento de desorción. Además, pueden añadirse compuestos adicionales a la solución rica en CO₂ para incrementar el procedimiento de desorción. Dichos compuestos pueden alterar el medio de la solución, por ejemplo mediante el cambio del pH de la solución o alterando otro parámetro para favorecer la reacción de desorción.

La eliminación de CO₂ de la solución rica en CO₂ resulta en la formación de una corriente de gas pobre en CO₂ y una solución absorbente pobre en CO₂. La solución absorbente pobre en CO₂ todavía puede incluir algo de CO₂, aunque a una concentración más baja que la solución rica en CO₂, por ejemplo una concentración residual de CO₂.

La corriente de gas CO₂ se expulsa por la primera salida (120), que es una salida para CO₂. La solución absorbente pobre en CO₂ se expulsa por la segunda salida (122), que es una salida de solución absorbente pobre en CO₂. A continuación, se recicla el absorbente pobre en CO₂ y se alimenta por la segunda entrada (108)

a la columna de absorción (102).

La invención puede utilizarse para absorber dióxido de carbono de corrientes de gas que presentan un amplio abanico de concentraciones de dióxido de carbono, tales como entre 1 % en volumen y 99 % en volumen de dióxido de carbono. La invención resulta de uso particularmente práctico en la absorción de dióxido de carbono de corrientes de gas, tales como una corriente de gas de combustión, resultante de la combustión de combustibles fósiles, tales como cabrón, petróleo y gas. Normalmente, el contenido de dióxido de carbono de dichas corrientes de gas se encuentra comprendida en el intervalo de entre 3 % en volumen y 30 % en volumen. La invención resulta particularmente adecuada para la captura de dióxido de carbono a partir de la combustión de combustibles fósiles y que presentan un contenido de dióxido de carbono comprendido en el intervalo de entre 8 % en volumen y 20 % en volumen. Los niveles de dióxido de carbono entre 8 % en volumen y 20 % en volumen normalmente están presente en la corriente de gas de combustión procedente de la combustión de gas combustible, fuelóleo y carbón.

La invención puede utilizarse, además, en la captura de otros gases ácidos junto con dióxido de carbono, tal como dióxido de azufre, que puede estar presente en corrientes de gas de la combustión de combustibles fósiles procedentes de fuentes geológicas específicas. El procedimiento de la invención proporciona la eliminación de una cantidad sustancial de CO₂ de la corriente de gas. Por ejemplo, en algunas realizaciones, 50 % en volumen (% v) o más, específicamente 70 % v o más. Tras la eliminación del dióxido de carbono de la corriente de gas de acuerdo con la invención, la corriente de gas pobre en dióxido de carbono de la combustión de combustible fósil normalmente contiene no más de aproximadamente 2 % en volumen de dióxido de carbono y más preferentemente no más de 1,5 % en volumen de dióxido de carbono.

Ejemplos

Las abreviaturas químicas utilizadas en la especificación presentan los significados siguientes:

AMPy: (aminometil)piridina

2-AMPy: 2-(aminometil)piridina

3-AMPy: 3-(aminometil)piridina

4-AMPy: 4-(aminometil)piridina

MEA: monoetanolamina

AMP: 2-amino-2-metil-1-propanol

BZA: bencilamina

DMEA: dimetiletanolamina

Ejemplo 1

Se evaluó 2-AMPy, 3-AMPy y 4-AMPy para las tasas de transferencia másica de CO₂ junto con mezclas de las aminas con monoetanolamina (MEA), 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) y N,N-dimetiletanolamina (DMEA).

Los AMPy presentan tasas de absorción de CO₂ más altas que MEA a cargas de CO₂ bajas. A una carga de CO₂ superior a 0,3, las tasas de absorción de CO₂ caen por debajo de las de MEA. Las tasas de absorción de los AMPy son más rápidas que las de los absorbentes amina estéricamente impedidos y terciarios. La mezcla equimolar con MEA resulta en tasas de absorción de CO₂ más rápidas a cargas de CO₂ bajas a una concentración global similar respecto a MEA, a la vez que mantiene una tasa de absorción similar a la de MEA a cargas de CO₂ elevadas, superiores a 0,3.

Se evaluaron los AMPy y sus mezclas en la presente memoria para sus tasas de absorción de CO₂ utilizando un contactor de columna de pared mojada.

Método experimental

Se muestra un esquema general del aparato de columna de pared mojada (WWC) en la Figura 2a y se muestra una vista ampliada de la parte de columna del aparato WWC en la Figura 2b. El aparato WWC (1) comprende una primera parte (10) que comprende una columna de acero inoxidable (11) hueca que se extiende desde una base (12) que presenta una entrada (13) para la corriente de gas que contiene dióxido de carbono y que es recibida en una segunda parte de carcasa (20) que comprende una camisa (21) de temperatura controlada y una salida de gas (22). La columna (11) presenta una altura y diámetro efectivos de 8,21 cm y 1,27 cm,

respectivamente. Se bombearon aproximadamente 0,65 l de solución de amina dentro de un depósito sumergido que se mantenía en un baño de agua de temperatura controlada, hacia arriba por el interior (14) de la columna (11) antes de salir por pequeños orificios (15) de salida en el tope (16) de la columna (11). El líquido saliente cae por gravedad por el exterior (17) de la columna (11), formando una delgada película de líquido antes de recogerse en la base (12) de la parte de columna (10). La solución se devuelve de una salida (19) en la base (12) a un depósito en una configuración de bucle cerrado. De esta manera, el líquido que fluye por el exterior (16) de la columna (12) es repuesto constantemente con solución nueva de amina procedente del depósito. La temperatura de la columna (20) y espacio circundante (23) de gas está controlada por una camisa (21) de vidrio conectada al baño de agua.

El caudal total de líquido dentro del aparato se mantuvo a $121,4 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ($2,02 \text{ ml}\cdot\text{s}^{-1}$), tal como indica un caudalímetro de líquido calibrado. Se preparó un gas mixto de CO_2/N_2 mediante variación de controladores de flujo másico de Bronkhorst para CO_2 y N_2 , respectivamente, para conseguir un caudal total de gas de $5,0 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$. Antes de entrar en la columna (12), se pasó la corriente de gas por una bobina de acero de $1/8''$ y un saturado localizado en un baño de agua. Se seleccionaron los caudales de líquido y gas para conseguir una película líquida constante lisa y sin ondulaciones sobre el exterior de la columna (12). El flujo de absorción hacia el interior de las soluciones de amina (N_{CO_2}) se midió como una función de las cargas de CO_2 disueltas entre 0,0 y 0,4 moles de CO_2 /moles totales de amina y en un abanico de presiones parciales de CO_2 comprendido entre 1,0 y 20,0 kPa. Se realizó un seguimiento de la composición de la corriente de gas antes de salir y saliendo la carcasa (20), utilizando un analizador de gases de IR Horiba VA-3000. Se prepararon soluciones de amina cargadas de CO_2 mediante burbujeo de una corriente de gas CO_2 puro en un volumen conocido de solución de amina y se utilizó el cambio de masa resultante en la solución para indicar la carga de CO_2 . Se conectó una torre de condensadores a la salida del matraz para garantizar que se minimizaba la pérdida de amina y vapor de agua.

Se determinó la cantidad de CO_2 absorbida en el líquido amina a partir del contenido de CO_2 de la corriente de gas que entraba (parte inferior) y salía (tope) de la carcasa (20). Se midió la primera cantidad como desvío evitando la columna de absorción de la corriente de gas, pasando directamente al analizador de gases. El flujo de absorción, expresado en milimoles (mmoles) de CO_2 absorbidos por segundo por unidad de superficie de contacto entre la amina líquida y el gas se determinó en un intervalo de presiones parciales de CO_2 en cada una de las soluciones de amina y cargas de CO_2 .

Los coeficientes de transferencia másica de CO_2 (K_G), incorporan los procedimientos de absorción física y reacción química en un único valor. Idealmente, los absorbentes con mayores tasas de transferencia másica de CO_2 resultan en equipos de absorción más pequeños y reducciones de costes significativas.

Los valores de K_G como función de la carga de CO_2 se presentan en la 1, Figuras 3 y 4. A partir de las curvas en las figuras, la transferencia másica de CO_2 es superior en soluciones de 4-AMPy a bajas cargas de CO_2 en comparación con las de MEA a concentraciones similares. La tasa de absorción cae con una carga creciente de CO_2 y es 50 % inferior a la de MEA hacia cargas más altas de 0,4. En la práctica, lo anterior no supone un problema, debido a la absorción más rápida a una carga de CO_2 baja que compensa la tasa más baja a una carga elevada. La mayor capacidad cíclica también implica que los AMPy tienden a ser más fácilmente despojados a bajas cargas, en donde la transferencia másica se muestra en la Tabla 4.

La tendencia de K_G a bajas cargas de CO_2 sigue el orden 2-AMP > 3-AMPy > 4-AMPy. La reactividad superior de 2-AMPy y 3-AMPy respecto a 4-AMPy, respectivamente, se cree que se debe a la basicidad incrementada de las aminas. La transferencia másica de CO_2 es similar en los AMPy a cargas de CO_2 elevadas. Las mezclas equimolares de 3-AMPy 3,0 M con DMEA y AMP resultan en tasas de transferencia másica de CO_2 más bajas que MEA 6,0 M en todo el intervalo de cargas de CO_2 . Una mezcla similar de 4-AMPy y MEA resulta en una transferencia másica de CO_2 incrementada a bajas cargas de CO_2 (~35 % a una carga de CO_2 de 0,0) y una transferencia másica de CO_2 similar a cargas elevadas.

Tabla 1. Coeficientes totales de transferencia másica de CO_2 (K_G) para (aminometil)piridinas y sus mezclas.

Composición absorbente (M)	Carga de CO_2 (moles de CO_2 /moles totales de amina)	Coefficiente global de transferencia másica de CO_2 (Kg, $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)
<i>4-(aminometil)piridina</i>		
4-AMPy 3,0 M	0	1,9
	0,2	1,49
	0,4	0,677
4-AMPy 5,0 M	0	2,706
	0,2	1,545

ES 3 024 685 T3

	0,373	0,68
4-AMPy 6,0 M	0	2,86
	0,2	1,75
	0,4	0,412
4-AMPy 3,0 M + MEA 3,0 M	0	3,25
	0,2	1,994
	0,4	0,83
4-AMPy 3,0 M + AMP 3,0 M	0	2,197
	0,201	1,392
	0,406	0,572
4-AMPy 3,0 M + DMEA 3,0 M	0	2,364
	0,2	1,444
	0,4	0,5799
<i>3-(aminometil)piridina</i>		
3-AMPy 3,0 M	0	1,77
	0,2	1,462
	0,4	0,465
3-AMPy 5,0 M	0	2,74
	0,2	1,57
	0,4	
3-AMPy 6,0 M	0	3,19
	0,2	1,77
	0,4	0,35
3-AMPy 3,0 M + MEA 3,0 M	0	3,56
	0,2	2,16
	0,4	0,702
3-AMPy 3,0 M + AMP 3,0 M	0	2,71
	0,2	1,51
	0,4	0,514
<i>2-(aminometil)piridina</i>		
2-AMPy 3,0 M	0	2,26
	0,2	1,55
	0,4	0,593
2-AMPy 5,0 M	0	2,88
	0,2	1,82
	0,4	0,459
2-AMPy 6,0 M	0	3,57
	0,2	1,85
	0,4	0,326

Cabe destacar que la mezcla con DMEA y AMP resulta en viscosidades similares a los absorbentes de AMPy por sí solos, a concentraciones similares y carga de CO₂ baja (o nula). La viscosidad de la mezcla de 4-AMPy/AMP se incrementa con la carga de CO₂ de manera similar al absorbente 4-AMPy 6,0 M por sí solo, mientras que la viscosidad de la mezcla con DMEA se incrementa a una tasa más lenta (~40 % menos viscosidad con una carga

5

de 0,4). La viscosidad de la mezcla 4-AMPy/MEA es sustancialmente inferior a todas las cargas de CO₂ (~75 % menor viscosidad con una carga de CO₂ de 0,4). Varias mezclas de AMPy/MEA mostraron tasas de transferencia másica de CO₂ similares o mayores que los absorbentes solos, indicando que los absorbentes en mezclas resultan útiles.

5 La mayor solubilidad física de CO₂ en los AMPy compensa la cinética de reacción más lenta.

10 Tabla 2. Constantes de protonación entre 15,0 °C y 45,0 °C junto con entalpías y entropías correspondientes para 2-(aminometil)piridina, 3-(aminometil)piridina y 4-(aminometil)piridina, respectivamente. Se incluyen los datos de BZA para la comparación.

Temperatura (°C)	15	25	35	45	ΔH^0 (kJ·mol ⁻¹)	ΔS^0 (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
1/T (K)	0,00347	0,00335	0,00324	0,00314		
<i>4-AMPy</i>						
<i>log K prot</i>	8,77	8,43	8,08	7,86	-53,9	19,6
<i>log K carb Prot. 2</i>	3,84	3,65	3,48	3,41	-25,5	15,3
<i>3-AMPy</i>						
<i>log K prot.</i>	9,11	8,83	8,51	8,26	-50,6	0,8
<i>log K carb. prot. 2</i>	3,42	3,34	3,25	3,17	-14,5	-15,2
<i>2-AMPy</i>						
<i>log K prot</i>	8,98	8,68	8,41	8,19	-46,6	-10,1
<i>log K carb prot. 2</i>	1,96	1,86		1,75	-17,9	24,5
<i>BZA*</i>						
<i>log K prot.</i>	9,77	9,43	8,95	8,61	-59,5	20

*Solo protonación única

15 La tabla muestra la mayor entalpía de reacción para los AMPy, lo que conduce a una mayor liberación de CO₂ al aumentar la temperatura. Ello contribuye a la buena capacidad cíclica de los compuestos heteroaromáticos sustituidos.

20 A partir de los datos en la Tabla 2, las primeras constantes de protonación de AMPy (*log K prot.*) son similares a las de MEA y BZA, y se encuentran comprendidas dentro de un intervalo adecuado para los procedimientos de captura de CO₂. Cabe destacar que la elevada y deseada entalpía de protonación (ΔH^0) observada para BZA se mantiene en gran medida en los derivados de AMPy (-53,9 a -46,6). Esta elevada entalpía es una característica única y es responsable de la superior capacidad cíclica en comparación con otros absorbentes amina no aromáticos y cíclicos.

25 Tabla 3. Constantes de estabilidad de carbamato de 4-AMPy entre 15,0 °C y 45,0 °C junto con las entalpías y entropías correspondientes para la 4- y 3-(aminometil)piridina.

Temperatura (°C)	15	25	35	45	ΔH^0 (kJ·mol ⁻¹)	ΔS^0 (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
1/T (K)	0,00347	0,00335	0,00324	0,00314		
<i>4-AMPy</i>						
<i>log K carb.</i>	2,35	2,22	2,02	1,84	-30,05	-58,97
<i>log K carb Prot.</i>	7,15	6,95	6,69	6,52	-38,08	4,91
<i>3-AMPy</i>						
<i>log K carb.</i>	2,34	2,11	1,93	1,70	-36,83	82,97
<i>2-AMPy</i>						
<i>log K carb.</i>	2,20	2,01	1,81	1,58	-36	-82
<i>BZA*</i>						
<i>log K carb.</i>	1,85	1,76	1,66	1,55	-18	-35

Tabla 4. Cargas de CO₂ y capacidades cíclicas para soluciones 6,0 M de 4-AMPy, MEA y BZA, respectivamente, junto con datos para una mezcla equimolar que contiene 4-AMP 3,0 M y MEA 3,0 M.

Temperatura (°C)	carga de CO ₂ con 15 kPa de CO ₂		capacidad cíclica
	40	120	
4-AMPy 6,0 M	0,50	0,10	0,40
MEA 6,0 M	0,52	0,32	0,20
BZA 6,0 M	0,50	0,13	0,37
4-AMPy 3,0 M + MEA 3,0 M	0,50	0,23	0,27

5

La mayor capacidad cíclica de las (aminometil)piridinas provoca que el procedimiento presente menores requisitos energéticos operativos. Como consecuencia, se requiere una menor cantidad de absorbente para capturar la misma cantidad de CO₂, reduciendo de esta manera las tasas de circulación y cargas del rehedidor.

10 *Ejemplo 2: comparación con bencilamina.*

Se ha encontrado que la bencilamina (BZA) forma sales sólidas de precipitado en la presencia de CO₂, particularmente a elevadas concentraciones de BZA en la fase líquida, limitando la concentración operativa óptima a <30 % en peso (~2,8 M). También se ha encontrado que BZA presenta la tendencia a formar pequeñas cantidades de precipitados sólidos en la fase gaseosa debido al comportamiento de líquido no ideal que conduce a presiones de vapor elevadas superiores a las predichas por la ley de Raoult a bajas cargas de CO₂. Como parte del procedimiento de identificación de absorbentes, se evaluó 3-AMPy acuoso concentrado para su potencial de formar precipitados sólidos en la presencia de CO₂ a concentraciones elevadas. Aunque de estructura similar a la de BZA, la incorporación de un segundo grupo de nitrógeno en el anillo aromático se ha encontrado que incrementa la solubilidad del producto carbamato en solución acuosa. Se utilizó un reactor de burbujeo simple para determinar la tendencia a la precipitación mientras se pasaba una corriente de gas CO₂ puro a presión atmosférica al interior de una solución concentrada de 3-AMPy mantenida a temperatura ambiente. Se consiguió una concentración de 80 % en peso del 3-AMPy antes de observar la precipitación de la sal carbamato. Aunque se observó un precipitado, es improbable que ello ocurrirá en la planta piloto, dadas las condiciones agresivas utilizadas en el estudio de laboratorio simple. Además, se ha observado un comportamiento de precipitación similar en otras aminas acuosas comunes en soluciones altamente concentradas pero que se utilizan con éxito en plantas piloto.

30 *Ejemplo 3: mediciones de equilibrio de vapor-líquido (EVL) para derivados y mezclas de AMPy.*

La capacidad de una solución absorbente para CO₂ es un requisito vital para el desarrollo de un absorbente. La capacidad de CO₂ controla la concentración óptima de absorbente y los requisitos de energía, y normalmente se utilizan mediciones del equilibrio líquido (EVL) para determinar las capacidades de absorción, las capacidades cíclicas (dependencia de la temperatura) y las entalpías de absorción (dependencia de la temperatura de la solubilidad del CO₂ a una carga de CO₂ dada). También puede predecirse el equilibrio de vapor-líquido a partir del conocimiento de las constantes de equilibrio para la química de CO₂/H₂O, protonación de las aminas, estabilidad del carbamato y solubilidad física del CO₂ (constante de Henry). También pueden utilizarse los datos de EVL para ajustar por regresión las constantes de equilibrio para la estabilidad de carbamato, que puede utilizarse para verificar los datos determinados a partir de estudios independientes de RMN (raramente disponibles para absorbentes preparados a medida).

El aparato de equilibrio de vapor-líquido utilizado en la presente memoria incorpora un reactor de acero inoxidable sellado (4 vasos independientes) y un sistema de administración de gas CO₂ a alta presión. Se introduce el líquido absorbente (5,0 ml) en los vasos y se evacúa varias veces para eliminar cualquier gas CO₂ residual que puede estar presente. Los vasos se cargan con nitrógeno a alta presión (~2,0 bar de presión absoluta) antes de registrar la masa utilizando una balanza de miligramos. Una vez pesada, se conecta el sensor de presión del vaso y todo el vaso se introduce en un horno a la temperatura deseada (40 °C, 60 °C u 80 °C). Tras el equilibrado durante la noche, se registra la presión inicial del vaso (que ahora incorpora contribuciones de N₂ y H₂O) y se carga el vaso con CO₂ (~5,0 bar de presión absoluta). Se pesa el vaso y se registra la masa de CO₂ añadida al vaso. Se devuelve el vaso al horno y se equilibra durante 24 horas o hasta alcanzar un estado estable (indicado por la ausencia de cambios posteriores en la presión). A continuación, se analizan muestras del espacio de cabeza del vaso mediante cromatografía de gases a fin de determinar la presión parcial del CO₂ en la fase gaseosa. Seguidamente se determina la carga de CO₂ en la fase líquida mediante cálculo del equilibrio másico.

55

Los resultados para 3-AMPy 6,0 M se muestran en la Tabla 5, a continuación:

22 °C		40 °C		60 °C	
moles de CO ₂ / moles de 3-AMPy	presión parcial de CO ₂ (kPa)	moles de CO ₂ / moles de 3-AMPy	presión parcial de CO ₂ (kPa)	moles de CO ₂ / moles de 3-AMPy	presión parcial de CO ₂ (kPa)
0,43	0,57	0,43	2,90	0,43	16,53
0,41	0,34	0,39	1,14	0,38	5,70
0,39	0,21	0,34	0,51	0,35	3,29
0,37	0,12	0,31	0,29	0,27	1,40
0,35	0,097	0,17	0,064	0,21	0,67
0,32	0,082			0,12	0,24
0,28	0,043			0,11	0,19
0,26	0,033			0,022	0,030
0,22	0,017				

Ejemplo 4: rendimiento energético y transferencia másica.

5 Se seleccionó un absorbente de 3-AMPy concentrado operando a 6,0 M como el caso base dada su simplicidad. Se seleccionaron mezclas alternativas que incorporaban concentraciones equimolares de monoetanolamina (MEA) y 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) con 3-AMPy (es decir, 3-AMPy 3,0 M + MEA 3,0 M o AMP 3,0 M, respectivamente) para proporcionar una cinética rápida o termodinámica mejorada, a la vez que se minimiza el coste del inventario de absorbentes para la evaluación a gran escala en una planta piloto.

10 La Figura 7 de los dibujos muestra las cargas del rehervidor estimadas en un modelo como función de la proporción entre los caudales de líquido y gas (L/G) para una columna de despojado isobárica con un abanico de soluciones acuosas de absorbentes, incluyendo 3-AMPy 6 M y diversas proporciones de 3-AMPy y AMP (con MEA al 30 % en peso incluido a modo de comparación). Estos representan algunas de las formulaciones más prácticamente útiles en términos de requisitos energéticos, con formulaciones que incorporan MEA que presentan un peor rendimiento energético. La adición de AMP produce poco impacto. Sin embargo, se encontró que el AMP presentaba un efecto positivo significativo sobre la transferencia másica.

15 El funcionamiento del absorbente acuoso de 3-AMPy 6 M se completó en aproximadamente 1 mes en una planta piloto de funcionamiento general mostrado en la Figura 1. Se llevó a cabo un estudio paramétrico para estimar los requisitos energéticos de despojado de CO₂ como función de los parámetros operativos para un diseño tradicional de un procedimiento de absorción-desorción. Se encontraron resultados globalmente favorables para los requisitos energéticos, tal como se muestra en la figura, posteriormente.

20 Al contrario que la formulación previamente sometida a ensayo basada en BZA, no se encontraron problemas operativos con una solución acuosa de 3-AMPy 6 M. No se produjeron eventos de precipitación o producción de espumas, ni ocurrieron problemas asociados a volatilidad.

25 Tal como puede observarse en la Figura 8, el requisito energético utilizando soluciones acuosas de (aminometil)piridinas tales como 3-AMPy 6 M es mucho menor que para la monoetanolamina (MEA).

Ejemplo 5: ensayos en planta piloto utilizando absorbentes basados en 3-(aminometil)piridina (3-AMPy).

30 Se llevaron a cabo ensayos ampliados en planta piloto utilizando una planta de captura de CO₂ de 0,4 toneladas/día ubicada en una planta energética de lignito. La planta de captura se operó con una corriente derivada de gases de combustión con un caudal de 80 m³/h obtenida directamente de la planta energética.

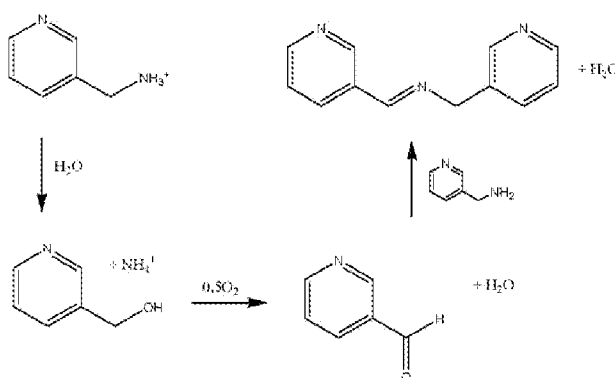
Ejemplo 5a: ensayos en planta piloto utilizando un absorbente que contenía 3-AMPy acuoso 6 mol/l (61 % en peso de 3-AMPy y 39 % en peso de agua).

35 La campaña con 3-AMPy acuoso 6 mol/l se operó durante un período aproximado de 1.500 horas. Durante el funcionamiento, se evaluó el rendimiento de la planta en términos de requisitos energéticos del rehervidor y se realizó un seguimiento de la degradación de la amina. También se identificó y caracterizó el único producto de degradación dominante formado. Se consiguieron cargas mínimas del rehervidor de 2,9 y 2,6 G/tonelada de CO₂ sin y con el uso de la configuración del procedimiento con división de la corriente rica. En comparación, se obtuvieron 3,3 GJ/tonelada de CO₂ para la monoetanolamina (MEA) 5 mol/l en ambas configuraciones.

En los ensayos de laboratorio bajo condiciones de degradación acelerada, se encontró que el producto de degradación dominante formado era un dímero imina de 3-AMPy. Se llevó a cabo el seguimiento de la pérdida de la amina y la formación de la imina durante la campaña mediante espectroscopía de infrarrojos (IR) y cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC). Los análisis adicionales de muestras de la planta mediante espectroscopía de RMN ^{13}C y ^1H confirmaron que la imina previamente identificada era el producto primario de degradación en la planta.

La Figura 9 es un gráfico de la tendencia en las concentraciones de amina e imina durante la campaña en la planta piloto.

Durante el ensayo en planta piloto, se investigó el mecanismo de la reacción de degradación en el laboratorio mediante descomposición de la reacción global en las posibles transformaciones químicas individuales y ensayo para comprobar si se habían producido. El mecanismo determinado transcurre a través de una molécula de 3-AMPy protonada y pérdida de un ion amonio seguido de oxidación. El mecanismo de degradación completo de 3-AMPy a una imina mediante reacción con oxígeno se muestra en el esquema siguiente.



Ejemplo 5b: 3-AMPy 3 mol/l y 2-amino-2-metil-1-propanal (AMP) 3 mol/l (32 % en peso de 3-AMPy, 26 % en peso de AMP y 42 % en peso de agua).

Basándose en el mecanismo de degradación del esquema anterior, se consideró que si 3-AMPy se formulaba con una base más fuerte para reducir la formación de 3-AMPy protonado durante la absorción de CO_2 , podría suprimirse su degradación. Se seleccionó AMP como la amina para la formulación debido a que presenta la basicidad requerida y es conocido que es robusto en las aplicaciones de captura de CO_2 . AMP no reacciona directamente con CO_2 , sino que por el contrario actúa como una base para aceptar preferentemente los protones liberados al reaccionar 3-AMPy. Las simulaciones indicaron que las concentraciones utilizadas en el absorbente de 3-AMP 3 mol/l acuoso y 2-amino-2-metil-1-propanal (AMP) 3 mol/l eran óptimas para reducir la degradación y mantener el rendimiento de captura.

Se llevó a cabo una campaña en planta piloto con el absorbente acuoso del Ejemplo 5b durante 5.000 horas. Resultó posible llevar a cabo una campaña mucho más prolongada, ya que la degradación del absorbente era mucho más lenta que la del absorbente del Ejemplo 5a. Se consiguieron los mismos requisitos energéticos del rehervidor que en el Ejemplo 5a. La Figura 10 muestra las concentraciones de 3-AMPy, AMP e imina a lo largo del período de la campaña. La tasa de formación de imina era órdenes de magnitud inferior a la observada en el ensayo del Ejemplo 5a. Además, se encontró que la tasa global de degradación era 10 veces más lenta que la de MEA 5 mol/l.

La formación del dímero de imina y la inhibición de la degradación es una propiedad única de los sistemas aromáticos de aminometilo y, en particular, potencia el rendimiento de los heteroaromáticos sustituidos con aminometilo. La aminoalquilpiridina con cadenas de puente más largas, tales como etilo y propilo, entre el amino y el grupo piridina no forman la imina y se degradan mediante pérdida de cadenas y un mecanismo más tradicional que forma productos que no pueden regenerarse fácilmente.

Figura 10: concentraciones de 3-AMPy, AMP e imina medidas durante la campaña en planta piloto mediante espectroscopía de IR durante 5.000 horas de funcionamiento.

En contraste con la reducción de la concentración de 3-AMPy mostrada en la Figura 9, la composición del Ejemplo 5b, que consiste en 3-AMPy 3 mol/l acuoso y 2-amino-2-metil-1-propanal (AMP) 3 mol/l (32 % en peso de 3-AMPy, 26 % en peso de AMP y 42 % en peso de agua), mostró poca reducción de la concentración de las aminas a lo largo del período de 5.000 horas de funcionamiento de la planta piloto bajo las mismas condiciones.

Ejemplo 6: comparación del absorbente del Ejemplo 5 con MEA.

La planta piloto también se operó con solución acuosa de monoetanolamina (MEA) 5 mol/l (al 30 % en peso) durante aproximadamente 500 horas. Ello permitió identificar las cargas óptimas del rehedidor para cada absorbente mediante el estudio paramétrico. Estas cargas óptimas del rehedidor y las tasas de degradación de la amina se muestran en la Tabla 6, a continuación, y son para la configuración estándar de la planta (sin división de fracción rica). Obsérvese que la información de degradación de MEA se ha obtenido de la literatura, ya que solo se realizó durante un periodo corto en la planta piloto.

Tabla 6

	MEA 5 mol/l	Ejemplo 5a	Ejemplo 5b
Carga del rehedidor (GJ/tonelada de CO ₂)	3,4	2,9	2,9
Tasa de degradación de amina (kg/tonelada de CO ₂)	1,5*	23	0,16

*Tasa de degradación obtenida de la obra de P. Feron, Absorption-Based Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide, Elsevier (2016).

Ejemplo 7: anilina/aminopiridinas

Los compuestos de anilina y aminopiridina carecen de la basicidad requerida para actuar eficazmente como absorbentes de CO₂. El pK_a de sus ácidos conjugados es menor o similar a la del CO₂ en solución acuosa (6,3 a 25 °C, T.J. Edwards, G. Maurer, J. Newman, J.M. Prausnitz; AIChE J., 24, 966 (1978)). Se muestra el pK_a de las bases conjugadas en la Tabla 7, posteriormente. De esta manera, fueron incapaces de aceptar protones de la ionización del CO₂. Además, solo reaccionarán directamente con CO₂ para formar un carbamato en la presencia de una base fuerte (P.V. Kortunov, L.S. Baugh, M. Siskin, D.C. Calabro, Energy & Fuels, 29, 5967 (2017)). Esta basicidad más baja en comparación con las aminas alifáticas se debe a la deslocalización del par solitario de electrones en el nitrógeno en el anillo aromático. La 4-aminopiridina es un caso especial debido al pK_a más alto de su ácido conjugado, que se encuentra en un intervalo adecuado para la absorción de CO₂. Ello se debe a la estabilización de la estructura por resonancia del ion, aunque esta estabilización provoca que sea incapaz de reaccionar directamente con CO₂ para formar un carbamato (A. Albert, R. Goldacre, J. Phillips, J. Chem. Soc., 455, 2240 (1948)).

Tabla 7

Compuesto	pK _a del ácido conjugado a 25 °C en agua
Anilina	4,6
2-Aminopiridina	6,7
3-Aminopiridina	6,3
4-Aminopiridina	9,5
2-(Aminometil)piridina	8,7
3-(Aminometil)piridina	8,8
4-(Aminometil)piridina	8,4

Ejemplo 8: estabilidad de los aminoalquilaromáticos.

Relación entre rigidez estructural y rendimiento de captura de CO₂.

La entalpía de protonación es un parámetro importante en los absorbentes acuosos de amina. Cuanto mayor es la entalpía de protonación, mayor es la capacidad cíclica de CO₂ que puede conseguirse mediante un procedimiento de cambio de la temperatura. Existe una relación entre la entalpía y la entropía de protonación y se describe en la publicación D. Fernandes, W. Conway, X. Wang, R. Burns, G. Lawrance, M. Maeder, G. Puxty; J. Chem. Thermodynamics, 51, 97 (2012). En resumen, cuanto más estructuralmente rígida es una molécula, más negativa es la entalpía de protonación y más pequeña y/o más negativa es la entropía de protonación. Este efecto se debe a la reducción de los grados internos de libertad, que resultan en cambios de entropía más pequeñas con la protonación. De esta manera, los grupos heteroaromáticos sustituidos con aminometilo presentan propiedades más favorables de entalpía de protonación que los grupos puente de cadena alquilo más larga, tales como los grupos puente etilo o propilo o las aminas alifáticas. La Figura 11 compara la entalpía y la entropía de protonación de un abanico de aminas. Los cuadrados rojos muestran la comparación de 4 compuestos aromáticos aminometilo diferentes con 2-feniletilamina con el fin de ilustrar dicha relación.

Ejemplo 9: bases para evitar la degradación de las (aminometil)piridinas.

- Tal como se muestra en el Ejemplo 5b, la presencia de AMP en la composición de absorbente inhibió la formación de la imina producida mediante dimerización del derivado de AMPy formado con la absorción de CO₂. También pueden utilizarse con esta función otras bases que incluyen aminas de pK_a más elevado que la (aminometil)piridina. Las bases preferentes son las aminas terciarias y estéricamente impedidas que son estables y proporciona una función aceptora de protones con la absorción de CO₂. El pK_a medio de 2-(aminometil)piridina, 3-(aminometil)piridina y 4-(aminometil)piridina a 25 °C es 8,6.
- 10 Las bases adecuadas normalmente presentan un pK_a por lo menos 0,25 unidades más alto que el pK_a de las (aminometil)piridinas, que es aproximadamente 0,25 unidades superior a 8,6 (esto representa una selectividad incrementada en 2,5 veces para protones). Entre los ejemplos de aminas terciarias y estéricamente impedidas adecuadas se incluyen aquellas especificadas en la Tabla 8 junto con el pK_a a 25 °C.

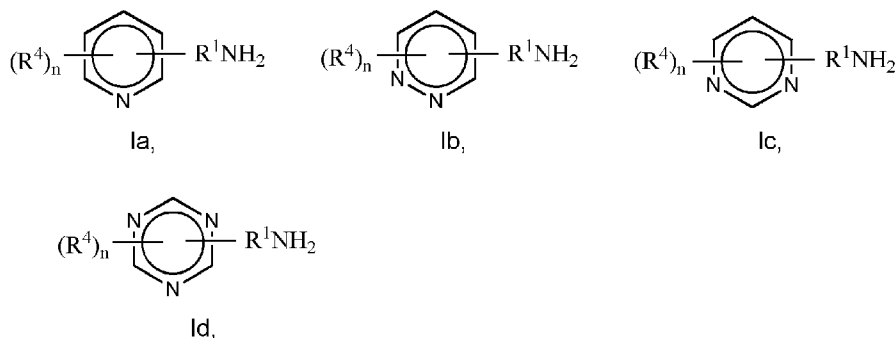
Tabla 8

Base	pK _a a 25 °C
2-amino-1-propanol	9,5
2-amino-2-metil-propanol	9,7
piperidina	11,1
2-piperidinilmetanol	10,1
3-piperidinilmetanol	10,4
4-piperidinilmetanol	10,6
2-piperidiniletanol	10,5
4-piperidiniletanol	10,6
2-(dimetilamino)etanol	9,2

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para absorber dióxido de carbono de una corriente de gas que contiene dióxido de carbono, que comprende poner en contacto la corriente de gas con un absorbente que comprende una composición acuosa que comprende por lo menos 10 % en peso de agua y un compuesto heteroaromático sustituido seleccionado de las fórmulas Ia, Ib, Ic, Id y mezclas de dos o más de las mismas:



10 en el que:

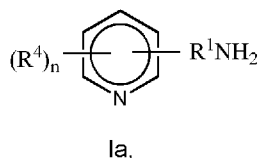
R¹ es metileno,

15 R⁴ es un sustituyente de carbonos opcional seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁ a C₄, hidroxil, hidroxil-alquilo C₁ a C₄, alcoxi C₁ a C₄, alcoxi C₁ a C₄-(alquilo C₁ a C₄), y

n es 0, 1 o 2.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la fórmula I presenta la fórmula Ia:

20



en la que:

25 R¹ es metileno,

R⁴ es un sustituyente de carbonos opcional seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁ a C₄, hidroxil, hidroxil-alquilo C₁ a C₄, alcoxi C₁ a C₄, alcoxi C₁ a C₄-(alquilo C₁ a C₄), y

30 n es 0, 1 o 2.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto heteroaromático sustituido se selecciona del grupo que consiste en:

35 2-(aminometil)piridina,

3-(aminometil)piridina y

4-(aminometil)piridina y preferentemente es 3-(aminometil)piridina.

40

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración de compuesto heteroaromático sustituido es de entre 1 % en peso y 80 % en peso de la composición acuosa, preferentemente de entre 10 % en peso y 80 % en peso de la composición acuosa.

45 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición acuosa comprende una amina adicional seleccionada de aminas terciarias, aminas estéricamente impedidas que contienen por lo menos un grupo amino primario o secundario unido a un átomo de carbono secundario o terciario y mezclas de los mismos que presentan un pK_a superior al del compuesto heteroaromático sustituido.

13. Composición según la reivindicación 12, en la que el compuesto heteroaromático sustituido se selecciona del grupo que consiste en:

- 5 2-(aminometil)piridina,
 3-(aminometil)piridina o
 4-(aminometil)piridina.

10 14. Composición según la reivindicación 12 o 13, en la que la composición comprende:

entre 10 % en peso y 60 % en peso de (aminometil)piridina que comprende uno o más de 2-(aminometil)piridina, 3-(aminometil)piridina y 4-(aminometil)piridina,

15 entre 10 % en peso y 60 % en peso de amina seleccionada de aminas terciarias y aminas estéricamente impedidas que contienen por lo menos un grupo amino primario o secundario unido a un átomo de carbono secundario o terciario, y mezclas de los mismos de pK_a de por lo menos 8,85, y

20 entre 20 % en peso y 80 % en peso de agua.

15. Composición según la reivindicación 14, en la que la amina seleccionada de aminas terciarias y aminas estéricamente impedidas se selecciona del grupo que consiste en 2-amino-1-propanol, 2-amino-2-metil-1-propanol, piperidina, 2-piperidinilmetanol, 3-piperidinilmetanol, 4-piperidinilmetanol, 2-piperidiniletanol, 4-piperidiniletanol, 2-(dimetilamino)etanol y mezclas de dos o más de los mismos.

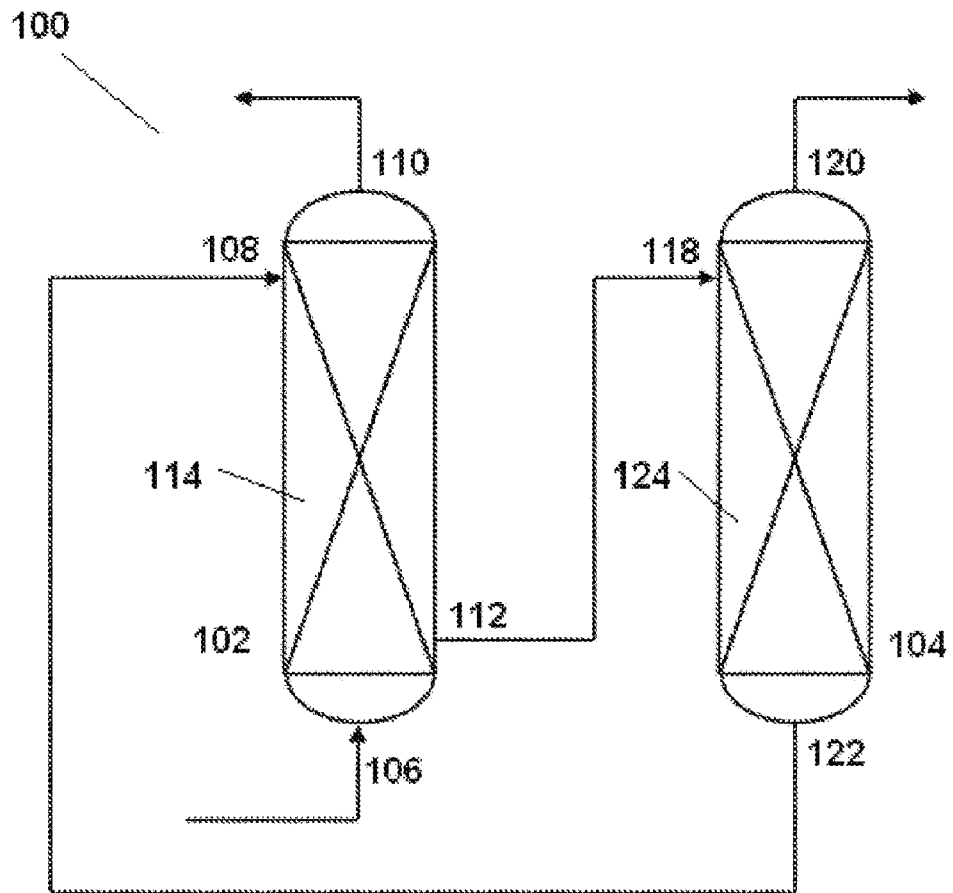


Figura 1

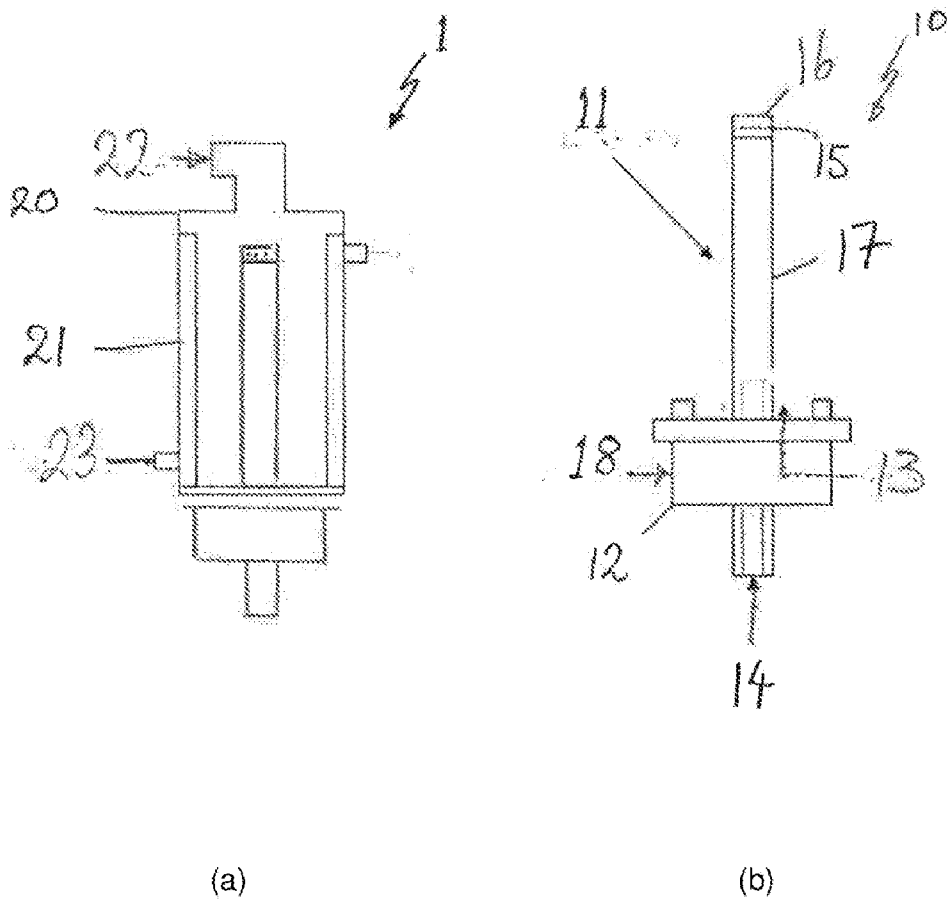


Figura 2

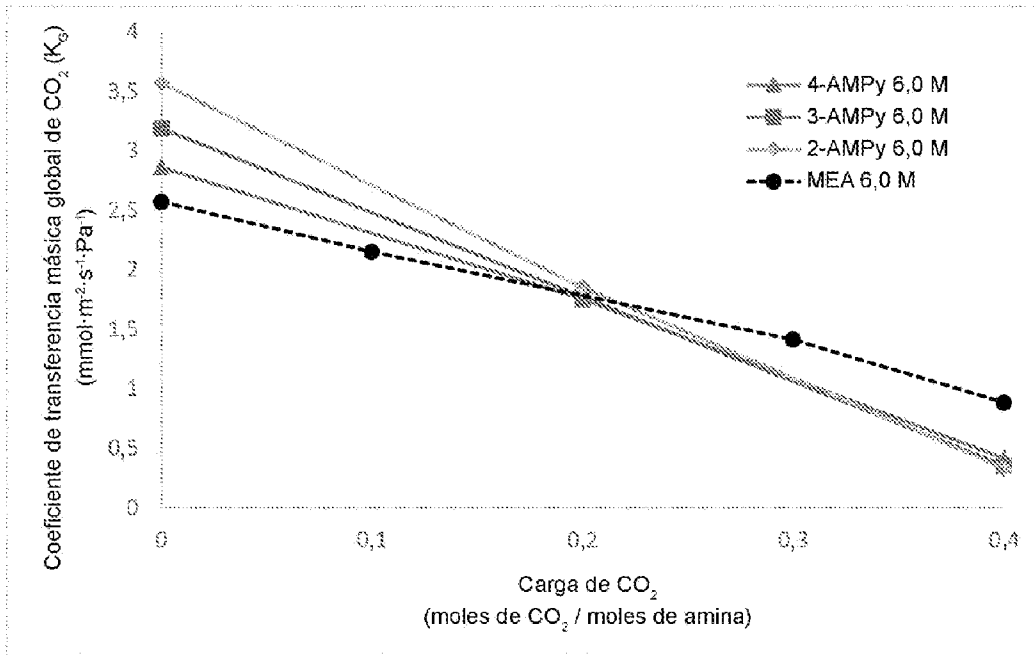


Figura 3

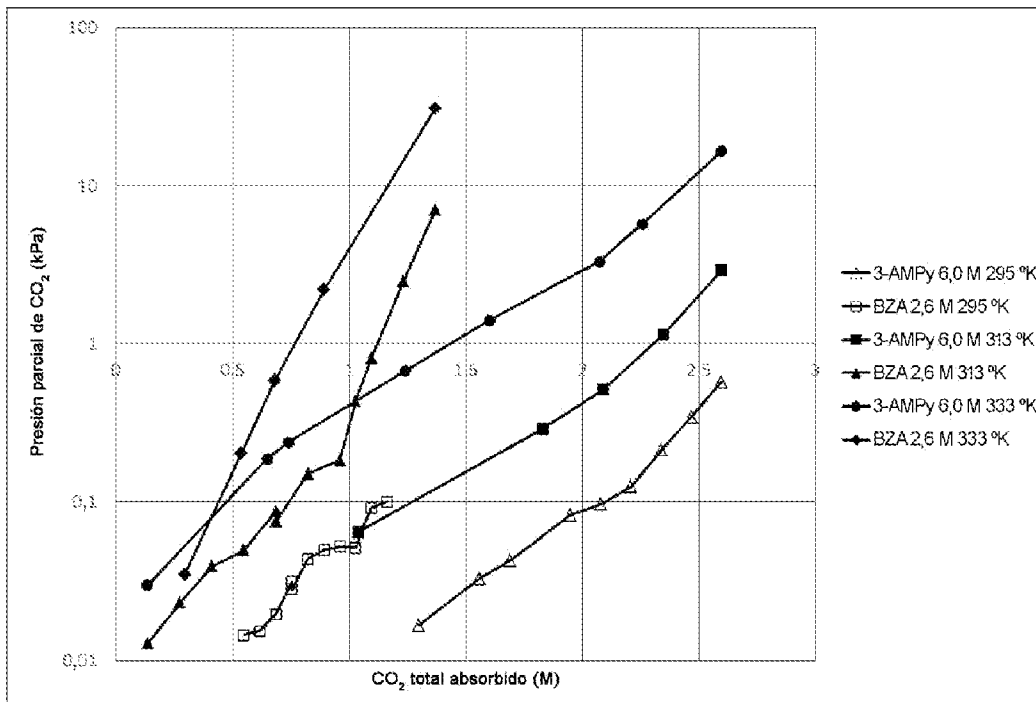


Figura 4

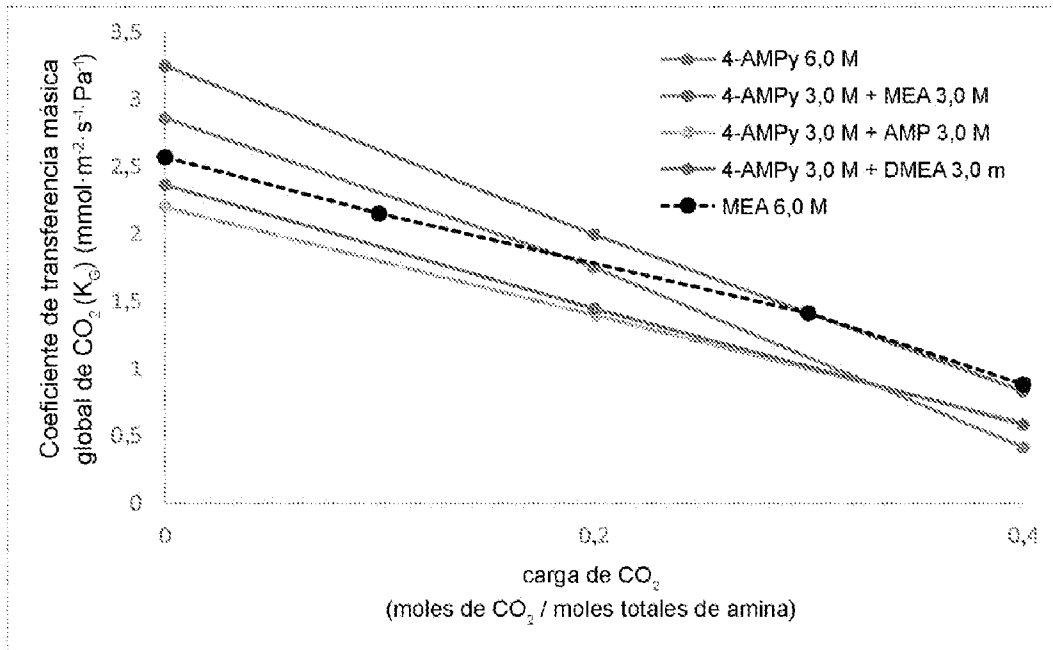


Figura 5

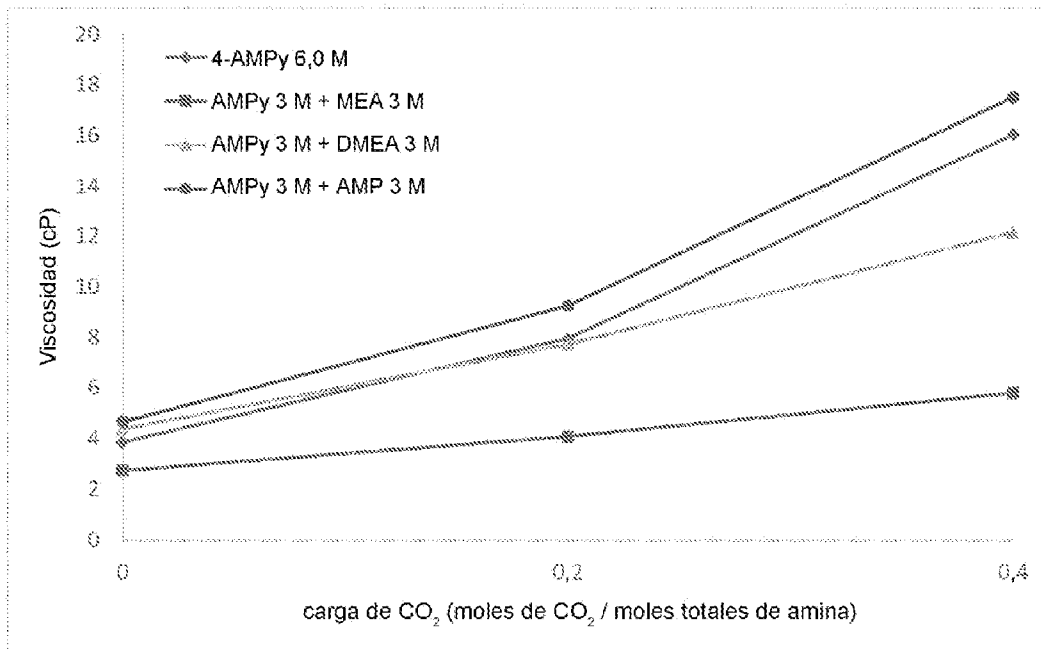


Figura 6

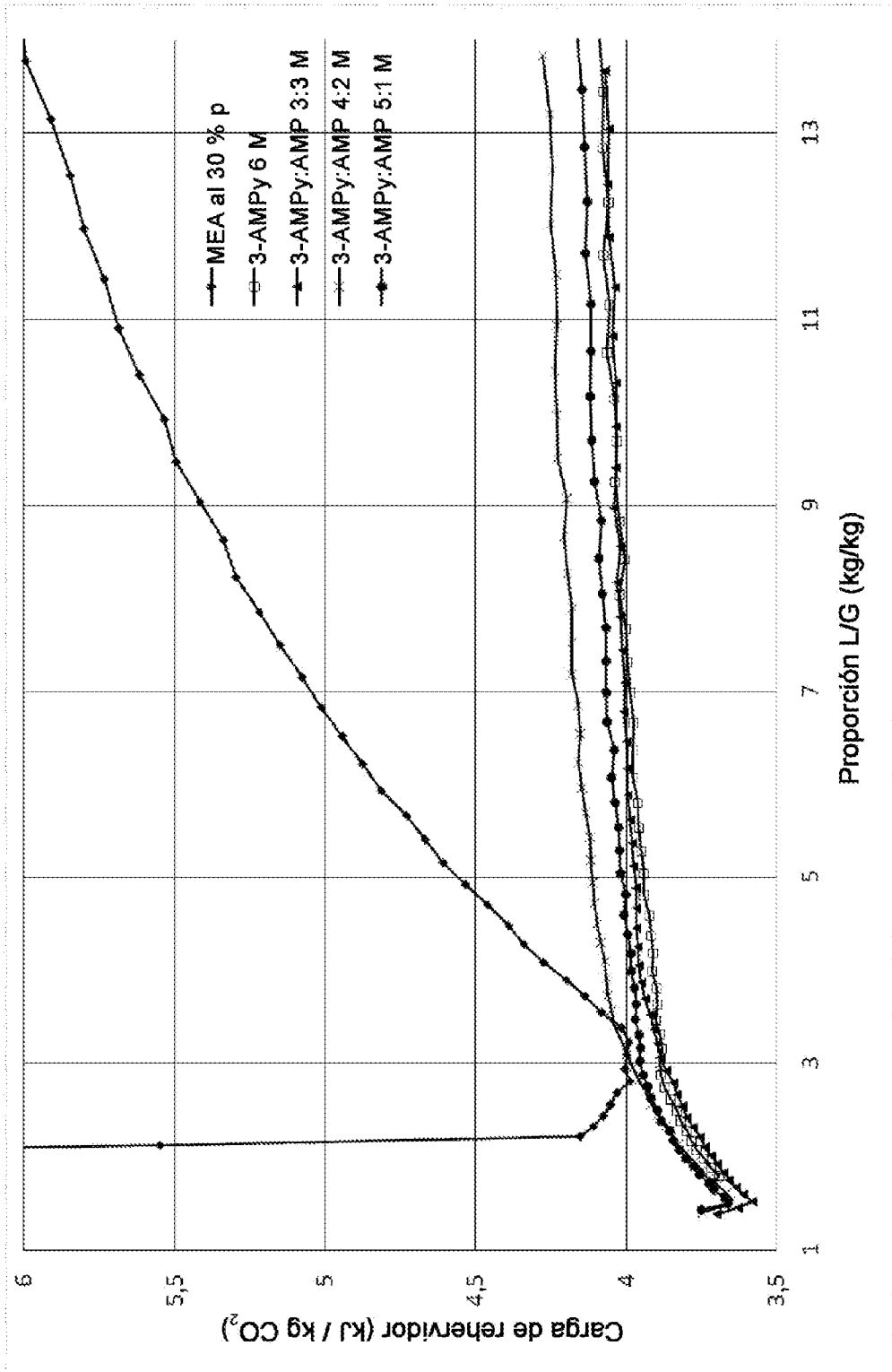


Figura 7

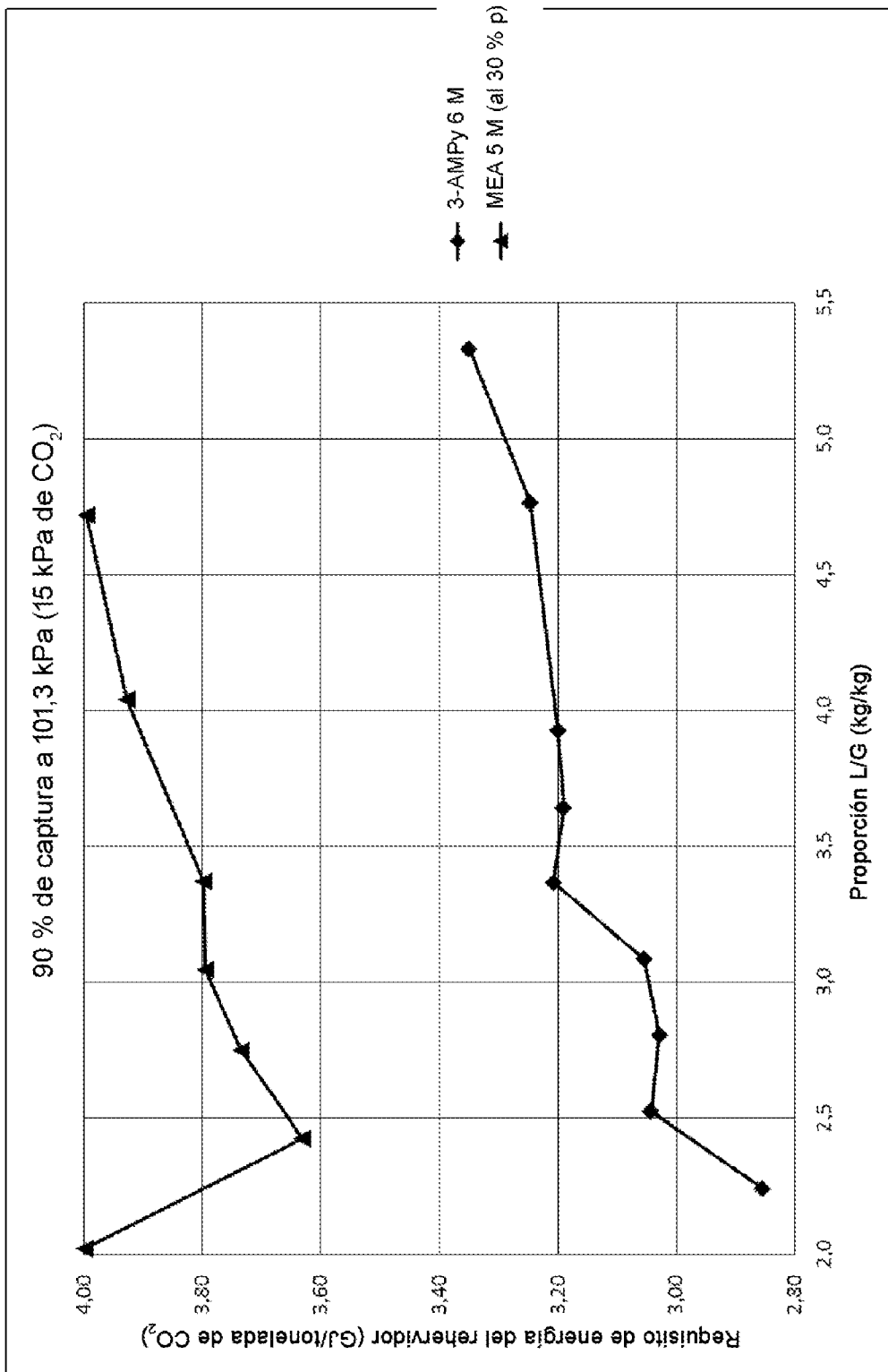


Figura 8

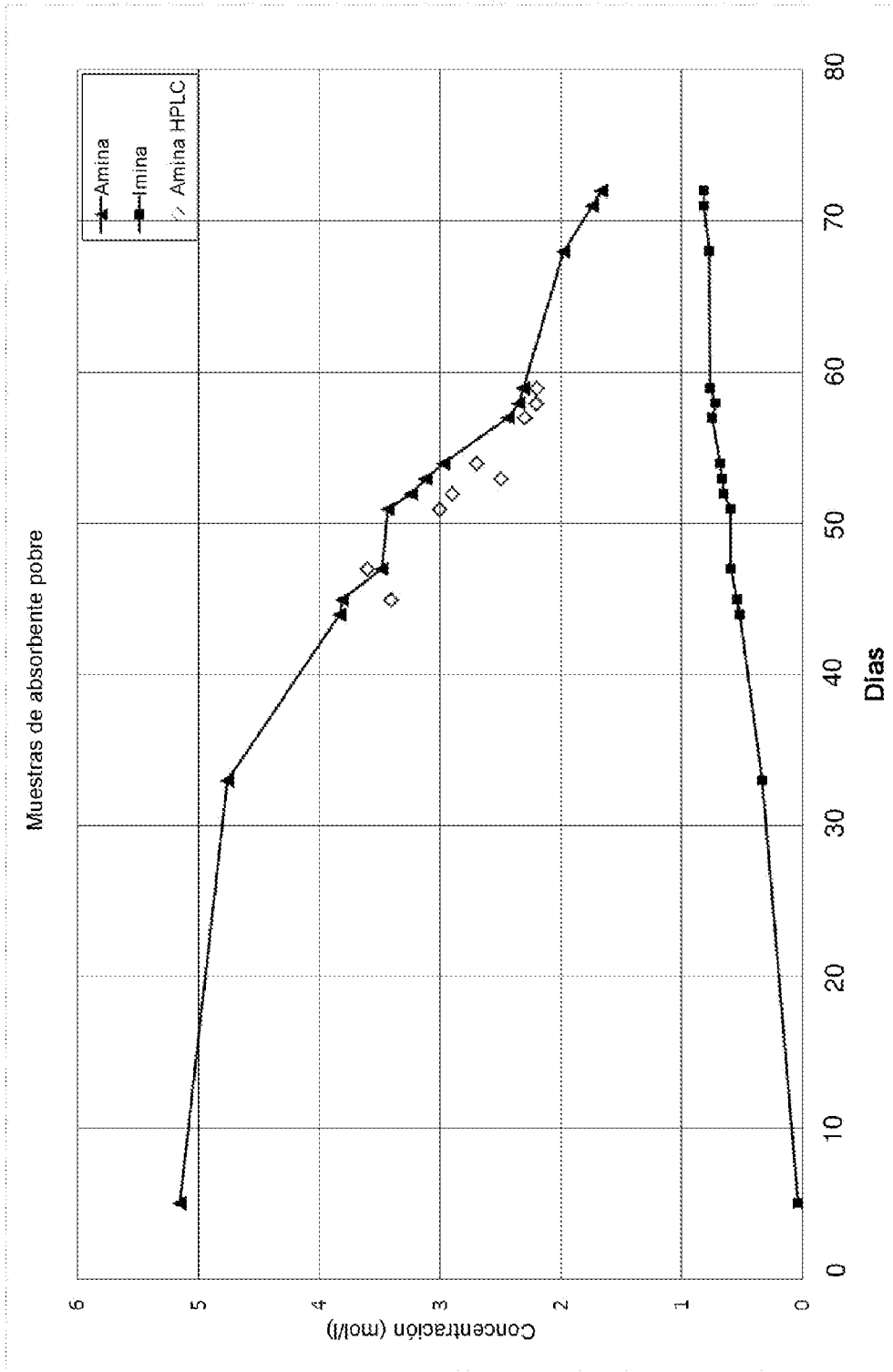


Figura 9

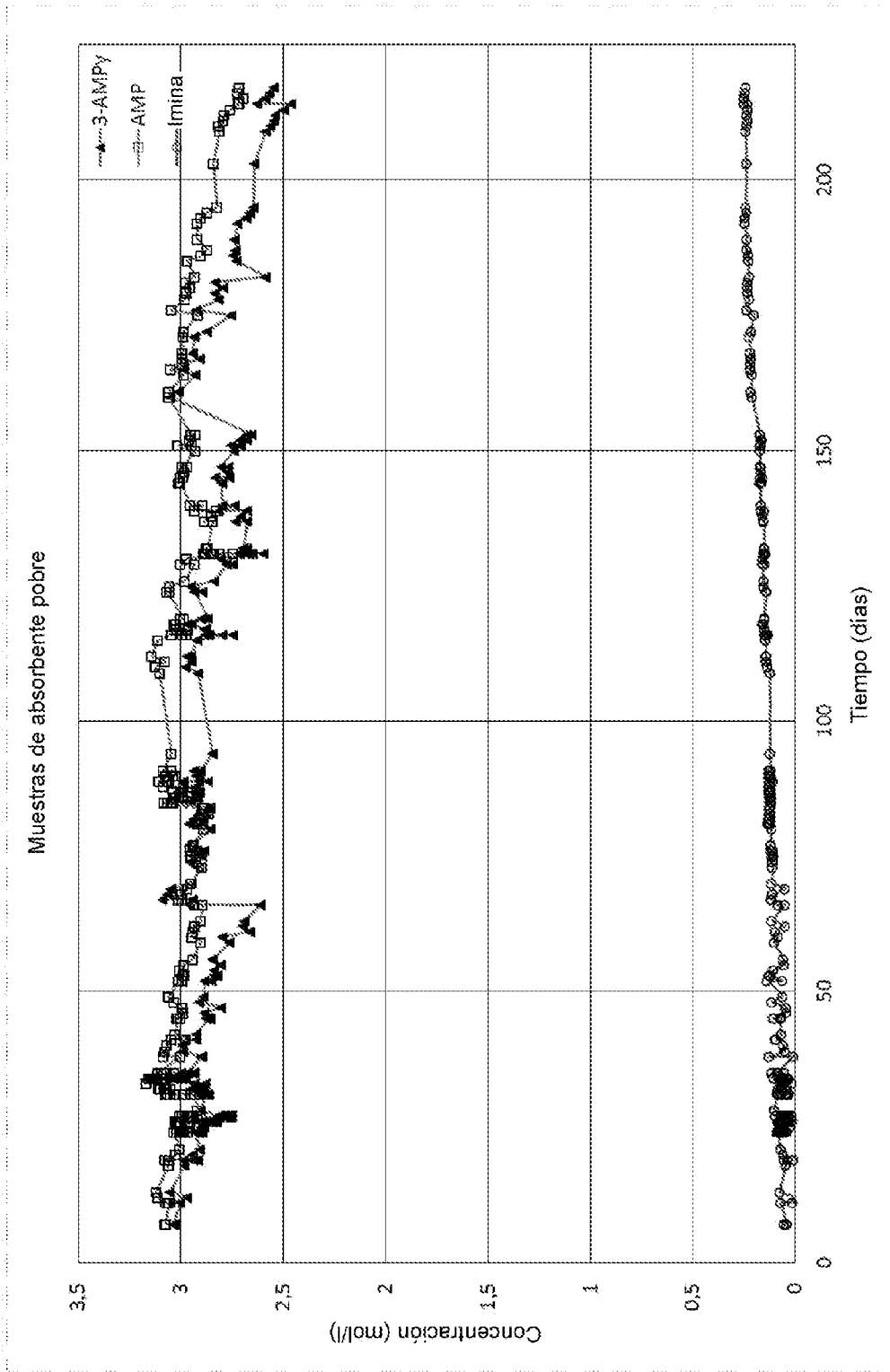


Figura 10

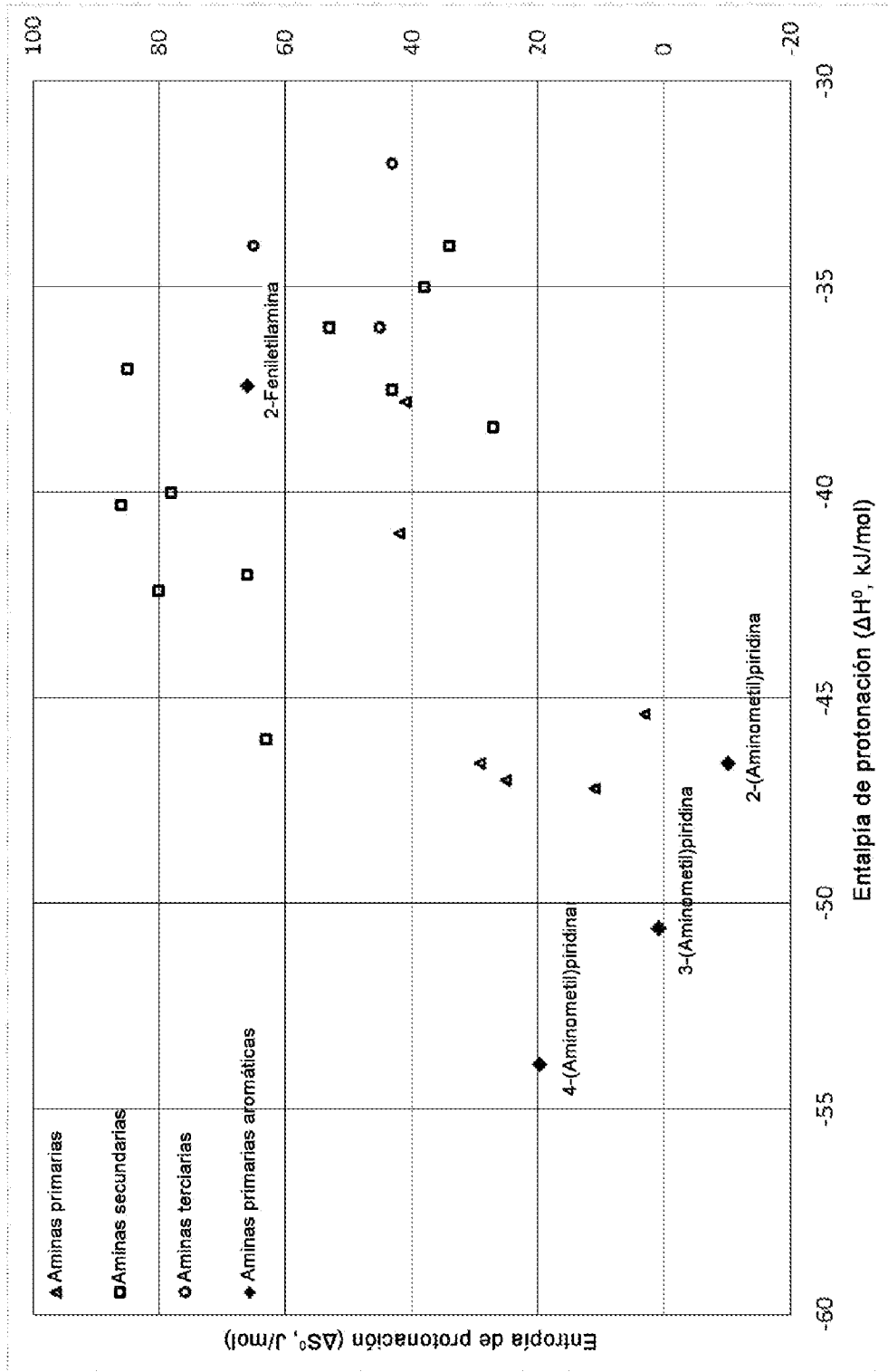


Figura 11