

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 434 745**

51 Int. Cl.:

B01D 53/14 (2006.01)

C10L 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.06.2009 E 09769122 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013 EP 2300128**

54 Título: **Agente de absorción y procedimiento para eliminar gases ácidos de flujos de gas, en particular de gases de humo**

30 Prioridad:

23.06.2008 EP 08158768

24.04.2009 EP 09158689

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

17.12.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LICHTFERS, UTE;
THIELE, ROBIN;
VOGES, SUSANNA;
SIEDER, GEORG;
SPUHL, OLIVER y
GARCIA ANDARCIA, HUGO RAFAEL**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 434 745 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

Agente de absorción y procedimiento para eliminar gases ácidos de flujos de gas, en particular de gases de humo

5 La presente invención hace referencia a un agente de absorción para gases ácidos que contiene oligoamina (A) y un derivado de piperazina (B), donde la proporción en peso de oligoamina (A) con respecto al derivado de piperazina (B) se ubica entre 0,2 y 25. Asimismo, la presente invención hace referencia a un procedimiento para eliminar gases ácidos de un flujo de gas al poner en contacto el flujo de gas, a una presión de 0,05 a 10 MPa abs, con un agente de absorción acuoso que es mantenido a una temperatura de 20 a 80°C.

10 La eliminación de gases ácidos, como por ejemplo CO₂, H₂S, SO₂, COS, CS₂, HCN o mercaptanos de flujos de fluido, como gas natural, gas de refinería, gas de síntesis, es importante por varias razones diferentes. Por ejemplo, el dióxido de carbono debe ser eliminado del gas natural, puesto que una elevada concentración de dióxido de carbono reduce el valor calorífico del gas. Además, el dióxido de carbono en combinación con la humedad que con frecuencia es arrastrada en los flujos de fluido, puede producir corrosión en tuberías y griferías. A su vez, también el contenido de compuestos de azufre en el gas natural debe ser reducido a través de medidas de tratamiento adecuadas, ya que los compuestos de azufre forman ácidos en el agua que es arrastrada frecuentemente por el gas natural, produciendo así un efecto corrosivo. Para transportar el gas natural en un gasoducto, por tanto, deben respetarse los valores límite predeterminados de las impurezas que contienen azufre. Además, gran cantidad de compuestos de azufre son ya mefíticos en concentraciones reducidas y, principalmente el dióxido de azufre, son tóxicos.

20 La eliminación de dióxido de carbono de los gases de escape de combustión, así como de los gases de humo, es deseable en particular para reducir la emisión de dióxido de carbono, lo cual se considera como la causa principal del así llamado efecto invernadero. Por lo general, los gases de humo presentan una presión parcial de dióxido de carbono de 10 a 500 hPa. Generalmente éstos se producen a una presión próxima a la presión atmosférica. Para lograr una eliminación efectiva del dióxido de carbono, el agente de absorción debe presentar una afinidad elevada con respecto al dióxido de carbono. Una afinidad elevada con respecto al dióxido de carbono implica, por otra parte, que durante la regeneración del agente de absorción, el dióxido de carbono por lo general no es expulsado por completo y que el agente de absorción presenta una carga residual de dióxido de carbono. Como capacidad de circulación se dispone sólo de la diferencia entre la posibilidad de carga máxima del agente de absorción y de la carga residual del agente de absorción regenerado.

30 En la solicitud US 4,336,233 se describe un agente de absorción comprobado particularmente en la práctica para eliminar gases ácidos, por ejemplo de gas de síntesis, gas natural o biogas. Dicho agente consiste en una solución acuosa de metildietanolamina.

(MDEA) y piperazina como activador para aumentar la velocidad de absorción. El agente de absorción descrito contiene de 1,5 a 4,5 Mol/L de metildietanolamina y de 0,05 a 0,8 Mol/L de piperazina.

35 En la solicitud EP-A 0 879 631 se describe un procedimiento para eliminar dióxido de carbono de un gas de combustión al poner en contacto el gas de combustión, a presión atmosférica, con una solución acuosa de aminas. La solución de aminas contiene una amina secundaria y una amina terciaria, respectivamente en una concentración de 10 a 45 % en peso.

40 La solicitud US 6,165,433 hace referencia a la eliminación de dióxido de carbono de un flujo de gas, cuya presión parcial del dióxido de carbono asciende a 10 psia (689 hPa) o menos, utilizando un agente de absorción que contiene agua, de 5 a 35 % en peso de una amina rápida y de 5 a 50 % en peso de una amina lenta. Son aminas rápidas la monoetanolamina, dietanolamina, piperazina y diisopropanolamina. Son aminas lentas la metildietanolamina, trietanolamina y aminas esteáricamente impedidas como 2-amino-2-metil-1-propanol.

45 La solicitud WO 2005/087,350 revela un procedimiento para eliminar dióxido de carbono de gases de humo con un agente de absorción que comprende una amina alifática terciaria y un activador como 3-metilaminopropilamina. La amina alifática terciaria tiene que presentar una entalpía de la reacción $\Delta_R H$ de la reacción de protonación que sea mayor que aquella de la metildietanolamina. El agente de absorción contiene de 20 a 60 % en peso de amina alifática terciaria y de 1 a 10 % en peso de activador.

Es frecuente el uso de alcanolaminas para eliminar dióxido de carbono de gases de humo.

50 En la solicitud WO 02/007,862 se describen un procedimiento y un agente de absorción para eliminar gases ácidos de un flujo de fluido. El agente de absorción contiene una alcanolamina alifática terciaria y un activador como 3-metilaminopropilamina. No se hace referencia al tratamiento de flujos de fluido con presiones parciales reducidas del dióxido de carbono.

En la solicitud WO 2007/144,372 se describe un procedimiento para eliminar dióxido de carbono de gases de humo al ponerlo en contacto con una solución acuosa de una alcanolamina alifática terciaria y de una N-alquil-diamina especificada en detalle. Como alcanolaminas alifáticas terciarias preferentes se mencionan la metildietanolamina, metildiisopropanolamina y butil-dietanolamina. Como activador preferente se considera en particular la 3-metilaminopropilamina.

En especial en los procedimientos realizados a gran escala para la eliminación de dióxido de carbono de gases de humo como agente de absorción se utiliza preferentemente monoetanolamina (MEA). Por ejemplo, Satish Reddy y otros de Fluor Corporation, en un resumen sobre la Second National Conference on Carbon Sequestration del National Energy Technology Laboratory / Department of Energy, Alexandria, VA, U.S.A., organizado del 5 al 8 de mayo de 2003, titulado "Fluor's Econamine FG PlusSM Technology - An enhanced aminebased CO₂ capture process", describen la eliminación de dióxido de carbono de gases de humo con un agente de absorción que contiene monoetanolamina y un inhibidor interno. Este último suprime la degeneración de monoetanolamina debido a la presencia de oxígeno y, al mismo tiempo, protege a la instalación de la corrosión. Este procedimiento, desde el momento de su publicación, fue aplicado ya en 23 instalaciones operadas de forma comercial.

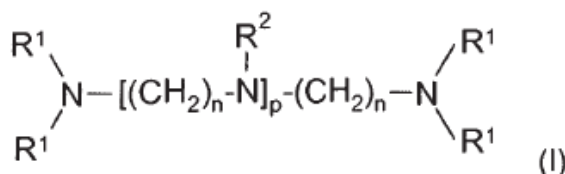
Las tecnologías basadas en monoetanolamina se caracterizan por una elevada reactividad entre la amina y el dióxido de carbono. Sin embargo, la elevada reactividad es acompañada de una elevada entalpía de reacción y de una elevada demanda de energía para la regeneración. Otras alcanolaminas, como por ejemplo la dietanolamina o la metildietanolamina, que para la regeneración presentan una demanda reducida de energía, debido a su cinética de reacción más lenta entre el dióxido de carbono y la amina, son adecuadas para esta tarea de separación sólo de forma limitada.

En la solicitud WO 99/004,885 se indica la eliminación de gases de humo de un flujo de gas al ponerlo en contacto con una solución acuosa de una oligoamina especificada en detalle con una concentración de 20 a 60 % en peso que, de forma preferente, contiene como activador un compuesto de metal alcalino o una mono- o diamina alifática o cicloalifática. Como activadores se mencionan en particular el hidróxido de sodio, hidrogenocarbonato de sodio, diamina de trietileno, dicitclohexilamina, n-etil-ciclohexilamina y N,N-dimetil-ciclohexilamina. La desventaja de la utilización de hidróxido de sodio y de hidrogenocarbonato de sodio como activador reside en la demanda de energía marcadamente elevada durante la regeneración. La desventaja de la utilización de diamina de trietileno reside en su cinética de reacción lenta que implica un tiempo de espera prolongado, así como una superficie mayor de intercambio durante la absorción. La desventaja de la utilización de dicitclohexilamina, n-etil-ciclohexilamina y N,N-dimetil-ciclohexilamina reside en su limitada capacidad de mezcla con el agua, lo cual reduce la flexibilidad en cuanto a la adecuación del contenido de activador.

Es objeto de la presente invención hallar un agente de absorción para gases de humo y un procedimiento para eliminar gases de humo de flujos de fluido, el cual no presente las desventajas mencionadas del estado del arte o sólo las presente en menor medida, y el cual, en particular en comparación con los procedimientos conocidos, utilizando monoetanolamina, permita una mayor capacidad de circulación y una demanda de regeneración más reducida y, al mismo tiempo, posea una cinética de reacción lo suficientemente rápida entre el dióxido de carbono y la amina.

Conforme a ello, fue hallado un agente de absorción que contiene

(A) una oligoamina de la fórmula general (I)



en donde

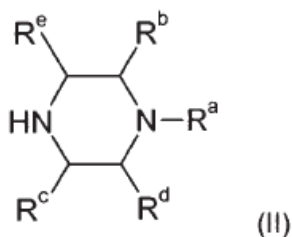
R¹ designa hidrógeno o un alquilo C₁ a C₃,

R² designa hidrógeno o un alquilo C₁ a C₃,

n es igual a 2 hasta 6, y

p es igual a 1 hasta 3; y

(B) un derivado de piperazina de la fórmula general (II)



en donde

R^a designa hidrógeno, alquilo C₁ a C₃, -CH₂CH₂OH ó -(CH₂)_mNH₂, donde

5 m es igual a 1 hasta 3; y

R^b designa hidrógeno, alquilo C₁ a C₃, ó (CH₂)_nNH₂, donde n es igual a 1 hasta 3,

R^c designa hidrógeno, alquilo C₁ a C₃, ó (CH₂)_oNH₂, donde o es igual a 1 hasta 3,

R^d designa hidrógeno, alquilo C₁ a C₃, ó (CH₂)_pNH₂, donde p es igual a 1 hasta 3,

R^e designa hidrógeno, alquilo C₁ a C₃, ó (CH₂)_qNH₂, donde q es igual a 1 hasta 3, en donde la proporción en peso

10 de oligoamina (A) con respecto al derivado de piperazina (B) m[oligoamina (A)] / m[derivado de piperazina (B)] asciende de 0,2 a 25.

Como ejemplos de oligoaminas adecuadas (A) pueden mencionarse la dietilentriamina, bis(3-metilamino-propil)-metilamina, dimetildipropilenti-
 15 amina, dipropilenti-
 amina, N,N',N"-trimetil-bis(hexametilen)-triaminas y bis(3-dimetilamino-propil)-amina. Se considera como preferente una oligoamina (A) de la fórmula general (I), donde R¹ designa hidrógeno o metilo, R² designa hidrógeno o metilo, n es igual a 2 ó a 3, y p es igual a 1. Se consideran como especialmente preferentes la dietilentriamina, bis(3-metilamino-propil)-metilamina, dimetildipropilenti-
 amina, dipropilenti-
 amina y bis(3-dimetilamino-propil)-
 amina, en particular bis(3-dimetilamino-propil)-amina (R¹ designa metilo, R² designa hidrógeno, n es igual a 3 y p es igual a 1).

Se considera como preferente un derivado de piperazina (B) de la fórmula general (II), en donde

20 R^a designa hidrógeno, metilo, etilo -CH₂CH₂OH ó -CH₂CH₂NH₂,

R^b designa hidrógeno o metilo,

R^c designa hidrógeno o metilo, R^d designa hidrógeno o metilo, y

R^e designa hidrógeno o metilo.

25 Como derivados de piperazina (B) especialmente preferentes pueden mencionarse piperazina, N-hidroxi-etil-piperazina, N-aminoetil-piperazina, 2-metil-piperazina y 2,5-dimetilpiperazina. La piperazina se considera como completamente preferente (en donde R^a a R^e designan hidrógeno).

En el caso del agente de absorción conforme a la invención, la proporción en peso de oligoamina (A) con respecto al derivado de piperazina (B)

$$m[\text{oligoamina (A)}] / m[\text{derivado de piperazina (B)}]$$

30

se ubica entre 0,2 y 25, de forma preferente entre 0,2 y 4, y de forma especialmente preferente entre 0,3 y 2.

La concentración de oligoamina (A) más el derivado de piperazina (B), referida a la cantidad total del agente de absorción, de manera especialmente ventajosa, se ubica entre 10 y 60 % en peso y en particular entre 20 y 50 % en peso.

5 La concentración de oligoamina (A), referida a la cantidad total del agente de absorción, de manera preferente se ubica entre 1 y 20 % en peso, de forma especialmente preferente entre 1 y 18 % en peso y de forma completamente preferente entre 10 y 18 % en peso.

De manera particularmente ventajosa, el agente de absorción contiene además agua, donde la proporción en peso de la suma de oligoamina (A) más el derivado de piperazina (B) con respecto al agua,

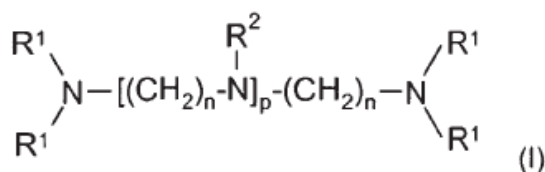
$$\{m[\text{oligoamina (A)}] + m[\text{derivado de piperazina (B)}]\} / m[\text{agua}]$$

10 de forma preferente, se ubica entre 0,11 y 1,5 y, de forma especialmente preferente, entre 0,25 y 1.

15 El agente de absorción, a su vez, puede contener de forma adicional disolventes físicos. Como un disolvente físico se entiende un disolvente que interacciona con el gas ácido sólo de forma relativamente débil. Como ejemplos de agentes de absorción físicos adecuados que se utilizan comúnmente en la práctica pueden mencionarse ciclotetrametilensulfona (sulfolana) y sus derivados, amidas ácidas alifáticas (por ejemplo acetil morfolina, N-formilmorfolina), pirrolidona N-alkilada y piperidona (por ejemplo N-metilpirrolidona), carbonato de propileno, metanol o éter di alquílico de polietilenglicoles.

Asimismo se desarrolló un procedimiento para eliminar gases ácidos de un flujo de gas al poner en contacto el flujo de gas, a una presión de 0,05 a 10 MPa abs, con un agente de absorción líquido mantenido a una temperatura de 20 a 80°C, caracterizado porque como agente de absorción líquido se utiliza un agente de absorción que contiene

20 (A) una oligoamina de la fórmula general (I)



en donde

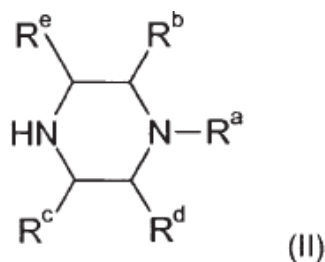
R¹ designa hidrógeno o un alquilo C₁ a C₃,

R² designa hidrógeno o un alquilo C₁ a C₃,

25 n es igual a 2 hasta 6, y

p es igual a 1 hasta 3; y

(B) un derivado de piperazina de la fórmula general (II)



en donde

30 R^a designa hidrógeno, alquilo C₁ a C₃, -CH₂CH₂OH ó -(CH₂)_mNH₂, donde

ES 2 434 745 T3

m es igual a 1 hasta 3; y

R^b designa hidrógeno, alquilo C₁ a C₃ ó (CH₂)_nNH₂, donde n es igual a 1 hasta 3,

R^c designa hidrógeno, alquilo C₁ a C₃ ó (CH₂)_oNH₂, donde o es igual a 1 hasta 3,

R^d designa hidrógeno, alquilo C₁ a C₃ ó (CH₂)_pNH₂, donde p es igual a 1 hasta 3, y

5 R^e designa hidrógeno, alquilo C₁ a C₃ ó -(CH₂)_qNH₂, donde q es igual a 1 hasta 3, y

(C) agua,

donde la proporción en peso de la oligoamina (A) con respecto al derivado de piperazina (B)

$$m[\text{oligoamina (A)}] / m[\text{derivado de piperazina (B)}]$$

10 se ubica entre 0,2 y 25, y la proporción en peso de la suma de oligoamina (A) más el derivado de piperazina (B) con respecto al agua

$$\{m[\text{oligoamina (A)}] + m[\text{derivado de piperazina (B)}]\} / m[\text{agua}]$$

se ubica entre 0,11 y 1,5.

De forma preferente, en el procedimiento conforme a la invención se utilizan los agentes de absorción preferentes mencionados en la descripción del agente de absorción.

15 La absorción del gas ácido tiene lugar al poner en contacto el flujo de gas a ser limpiado con el agente de absorción líquido en un dispositivo adecuado. Los dispositivos adecuados comprenden al menos una columna de lavado que, a modo de ejemplo, puede estar diseñada como una columna de cuerpos llenadores, de empaque o platos y/u otros absorbentes como por ejemplo un contactor de membrana, un lavador de flujo radial, un lavador de chorro, un lavador Venturi o un lavador de tipo spray. El tratamiento del flujo de gas con el agente de absorción, sin embargo, se efectúa preferentemente en una columna de lavado. De forma particularmente ventajosa, ésta es operada en flujo a contracorriente. Por lo general, el flujo de gas es suministrado en el área inferior y el agente de absorción en el área superior de la columna.

20 La puesta en contacto, en el procedimiento acorde a la invención, tiene lugar a una presión de 0,05 a 10 Mpa abs.

25 El agente de absorción es mantenido a una temperatura de 20 a 80°C, de forma preferente, con respecto al límite inferior, a una temperatura mayor o igual a 30°C y, con respecto al límite superior, a una temperatura menor o igual a 60°C. Por lo general, al ingresar en el dispositivo de separación, el gas posee una temperatura de 20 a 80°C, preferentemente de 30 a 60°C.

30 En una forma de ejecución ventajosa, la eliminación de gas ácido tiene lugar en una columna de lavado operada en flujo a contracorriente, donde en el interior se forma una fase líquida discontinua, en presencia de carbono activo que se encuentra presente en el interior de la columna de lavado. Asimismo, la columna de lavado a ser utilizada contiene las piezas montadas de forma posterior que se emplean habitualmente, como por ejemplo cuerpo llenador o empaques. De forma preferente, el carbono activo presenta un contenido de carbono activo superior a 90 % en peso y una superficie BET de entre 300 y 2000 m²/g. Generalmente su concentración se ubica entre 1 y 2000 g de carbono activo por m³ de volumen de la columna de lavado. El carbono activo puede suministrarse de diferentes formas. En una forma de ejecución preferente, éste se suspende en el agente de absorción líquido. En ese caso, el tamaño de sus partículas, de forma preferente, se ubica dentro del rango de 0,1 a 1000 µm y de forma especialmente preferente entre 0,1 y 50 µm. La concentración del carbono activo suspendido, referida al agente de absorción líquido, se ubica preferentemente entre 0,01 y 20 kg por m³, de forma especialmente preferente entre 1 y 10 kg por m³. En otra forma de ejecución preferente, éste es colocado de forma localmente fijada dentro de la columna de lavado. En este caso, el carbono activo se encuentra por ejemplo en bolsas permeables al líquido y al gas colocadas de forma fija (por ejemplo en forma de pastillas de carbono activo) o en empaques o cuerpos llenadores recubiertos con carbono activo, fijados en la columna de lavado. La concentración del carbono activo fijado, referida al volumen de la columna de lavado, se ubica preferentemente entre 1 y 2 kg por m³, de forma especialmente preferente entre 100 g y 1 kg por m³. La velocidad de absorción del agente de absorción líquido es incrementada mediante la presencia de carbono activo, lo cual contribuye a una dirección aun más efectiva del procedimiento. Otros detalles sobre la utilización de carbono activo en la absorción de gases ácidos en agentes de absorción alcalinos acuosos se describen en el documento de prioridad europeo, bajo la referencia EP-Az. 09 154 427.0. Desde el agente de absorción cargado con el gas ácido, dicho gas puede ser liberado en una etapa de

regeneración, obteniendo con ello 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, de forma preferente, es reconducido a la etapa de absorción.

5 Por lo general, el agente de absorción cargado es regenerado por calentamiento (por ejemplo de 70 a 110°C), por expansión y/o por extracción con un fluido inerte, o a través de una combinación de dos o de las tres medidas mencionadas. Como fluido inerte debe comprenderse un gas que no reacciona químicamente con el agente de absorción ni con el gas ácido y que tampoco se disuelve en el agente de absorción o a lo sumo se disuelve muy poco. Como fluidos inertes adecuados pueden mencionarse, por ejemplo, nitrógeno, vapor de agua o aire.

10 Por lo general, el agente de absorción cargado es calentado para la regeneración y el gas ácido liberado es separado, por ejemplo en una columna de desorción. Antes de que el agente de absorción sea introducido nuevamente en el absorbedor es enfriado a una temperatura de absorción adecuada. Para aprovechar la energía contenida en el agente de absorción regenerado caliente se considera preferente precalentar el agente de absorción desde el absorbedor a través de un intercambio de calor con el agente de absorción regenerado caliente. A través del intercambio de calor, el agente de absorción cargado es llevado a una temperatura más elevada, de manera que en la etapa de regeneración se requiera menos energía. Eventualmente, a través del intercambio de calor puede tener lugar también ya una regeneración parcial del agente de absorción cargado, liberándose el gas ácido. El flujo de fases mixtas gas-líquido obtenido en este caso es conducido entonces a un recipiente para la separación de fases, desde el cual es sustraído el gas ácido. La fase líquida es conducida para la regeneración completa del agente de absorción en la columna de desorción.

20 Como flujos de gas de los cuales deben eliminarse los gases ácidos pueden considerarse en principio todos los flujos de gas naturales y sintéticos, que contengan oxígeno o libres de oxígeno, como por ejemplo gas natural, gases de refinería, gas de síntesis, biogases o gases de humo. De forma preferente, el procedimiento conforme a la invención se efectúa utilizando gases naturales preferentemente a una presión de 3 a 10 MPa abs, utilizando gases de refinería preferentemente a una presión de 0,05 a 10 MPa abs, utilizando gases de síntesis preferentemente a una presión de 1,5 a 6 MPa abs y utilizando biogases o gases de humo preferentemente a una presión de 0,05 a 0,5 MPa abs.

De forma completamente preferente, en el procedimiento conforme a la invención se elimina el dióxido de carbono de flujos de gas que contienen oxígeno. De forma preferente, éstos contienen de 0,1 a 21 % en volumen de oxígeno. Como flujos de gas preferentes que contienen oxígeno pueden mencionarse en particular

- 30
- gases de combustión o de humo (flue gas) que se obtienen mediante la combustión de sustancias orgánicas;
 - gases de compostaje o almacenamiento de sustancias orgánicas, inclusive de residuos orgánicos; y
 - gases provenientes de la descomposición bacteriana de sustancias orgánicas.

35 Como gases ácidos deben comprenderse compuestos que se presentan en el flujo de gas a ser purificado bajo las presentes condiciones de forma gaseosa y que en una solución acuosa presentan un valor pH < 7. Gases ácidos típicos son, por ejemplo, el dióxido de carbono (CO₂), sulfuro de hidrógeno (H₂S), dióxido de azufre (SO₂), sulfuro de óxido de carbono (COS), disulfuro de carbono (CS₂), cianuro de hidrógeno (HCN) y mercaptanos (RSH). A través del procedimiento conforme a la invención, preferentemente, se separa dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno, y en particular dióxido de carbono. De este modo, la concentración de dióxido de carbono en el flujo de gas utilizado de forma preferente se ubica entre 0,1 y 50 % en volumen.

40 Por lo general, los flujos de gas preferentes contienen menos de 100 mg/Nm³ de sulfuro de hidrógeno y, preferentemente, menos de 50 mg/Nm³ de dióxido de azufre. Asimismo, los flujos de gas preferentes contienen por lo general menos de 100 mg/Nm³ de óxidos de nitrógeno y, preferentemente, menos de 50 mg/Nm³ de óxidos de nitrógeno.

45 A continuación, a modo de ejemplo, y no de modo restrictivo, se describe una forma de proceder posible para la eliminación de gases de humo mediante la aplicación del procedimiento conforme a la invención. Antes de la absorción acorde a la invención del dióxido de carbono, de forma preferente, el gas de humo es sometido a un lavado con un líquido acuoso, en particular con agua, para enfriar y humedecer el gas de humo (enfriamiento rápido). En este lavado pueden separarse también polvos o impurezas gaseosas como dióxido de azufre.

50 A continuación, el gas de humo pre-tratado es suministrado para la eliminación de dióxido de carbono propiamente dicha. La figura 1 muestra con respecto a ello una representación esquemática de una instalación adecuada para la ejecución del procedimiento conforme a la invención. Los símbolos de referencia utilizados indican:

1 = gas de humo

2 = gas de humo empobrecido en dióxido de carbono

3 = dióxido de carbono separado

A = columna de absorción

B = lavado con agua

5 C = absorción

D = refrigerador

E = refrigerador

F = bomba

G = bomba

10 H = columna de desorción

I = intercambiador de calor

J = vaporizador (recalentador)

K = condensador

15 De acuerdo con la figura 1, el gas de humo 1 es conducido a la parte inferior de la columna de absorción A y es puesto en contacto con el agente de absorción en un flujo de contracorriente. El gas de humo empobrecido en dióxido de carbono es lavado con agua en la parte superior de la columna de absorción y es conducido desde la columna, mediante la cabeza, como flujo 2. El agente de absorción cargado con dióxido de carbono es extraído en el fondo de la columna de absorción A y, mediante la bomba G y el intercambiador de calor I, es conducido hacia la columna de desorción H. En la parte inferior de la columna de desorción, el agente de absorción cargado es calentado mediante el vaporizador J. A través del aumento de la temperatura, una parte del dióxido de carbono absorbido pasa nuevamente a la fase gaseosa. Éste es disipado en la cabeza de la columna de absorción H y es refrigerado en el condensador K. El agente de absorción condensado es reconducido nuevamente mediante la cabeza. El dióxido de carbono gaseoso es extraído como flujo 3. El agente de absorción regenerado es reconducido nuevamente hacia la columna de absorción A a través de la bomba F y del refrigerador E.

25 El agente de absorción conforme a la invención, de manera sorprendente, muestra propiedades muy equilibradas con respecto a la tasa de absorción, la cual, de forma llamativa, es muy elevada y, con relación a la demanda de energía para la regeneración, es muy reducida. De este modo, debido a la elevada tasa de absorción, es posible utilizar una colonia de absorción de menor tamaño, puesto que una superficie de intercambio reducida, así como un tiempo de espera menor, es completamente suficiente. Del mismo modo, también el vaporizador (recalentador) para la columna de desorción puede ser diseñado de un tamaño menor, puesto que se necesita menos energía para la regeneración del agente de absorción. A través de la elevada tasa de absorción, mediante el agente de absorción conforme a la invención, puede alcanzarse también una elevada capacidad de circulación.

Ejemplos

35 **Ejemplo 1:** Capacidad relativa de circulación y demanda relativa de cantidad de vapor para la regeneración en el caso de agentes de absorción acordes a la invención y no acordes a la invención

Para determinar la capacidad de circulación de dióxido de carbono y la necesidad de regeneración se realizaron ensayos en laboratorio con diferentes agentes de absorción cargados con dióxido de carbono. Como base para la comparación se utilizó 30 % en peso de monoetanolamina (MEA) en agua. El agente de absorción conforme a la invención contenía 15 % en peso de bis(3-dimetil-aminopropil)- amina (bisDMAPA) y 15 % en peso de piperazina.

40 Para determinar la capacidad relativa de circulación y la estimación de la demanda de cantidad de vapor para la regeneración del agente de absorción se determinaron las cargas de equilibrio de dióxido de carbono en el agente de absorción en función de la presión parcial del dióxido de carbono a 40 (para el depósito de decantación del absorbedor) y a 120°C (para el depósito de decantación del desorbedor). Estas mediciones se efectuaron para todos los sistemas que figuran en la tabla 1. Para determinar la carga de equilibrio se utilizó un recipiente para alta presión de vidrio con un volumen de aprox. 100 cm³. En este recipiente se colocó una cantidad definida del agente de

absorción, el recipiente fue evacuado y, a una temperatura constante, el dióxido de carbono fue cargado de forma gradual mediante un volumen de gas definido. La cantidad de dióxido de carbono disuelta en la fase líquida se calculó considerando la corrección en cuanto al espacio de gas a través de la fase gaseosa sobrenadante.

5 Para las estimaciones de la capacidad de circulación del agente de absorción se partió de las siguientes suposiciones:

1. El absorbedor, a una presión total de un bar, es cargado con un gas de humo que contiene dióxido de carbono con una presión parcial del dióxido de carbono de 130 hPa (correspondiendo aprox. a 13 % en volumen del dióxido de carbono en el gas de humo a presión atmosférica).

2. En el depósito de decantación del absorbedor reina una temperatura de 40°C.

10 3. Durante la regeneración, en el depósito de decantación del desorbedor reina una temperatura de 120°C.

4. En el depósito de decantación del desorbedor se alcanza un estado de equilibrio. De este modo, la presión parcial de equilibrio del dióxido de carbono es igual a la presión parcial del gas de alimentación de 130 hPa.

5. Durante la desorción reina una presión parcial del dióxido de carbono de 100 hPa en el depósito de decantación del desorbedor.

15 6. Durante la desorción se alcanza un estado de equilibrio.

La capacidad del agente de absorción fue determinado en base a la carga (en Nm³ de dióxido de carbono / t agente de absorción) en el punto de intersección de la curva del equilibrio de 40°C con la línea de la presión parcial de dióxido de carbono del gas de alimentación constante de 13 kPa (solución cargada en el depósito de decantación del absorbedor en equilibrio) y en base a la carga en el punto de intersección de la curva de equilibrio de 120°C con la línea de la presión parcial constante de 100 hPa (solución regenerada en el depósito de decantación del desorbedor en equilibrio). La diferencia de ambas cargas reside en la capacidad de circulación del respectivo disolvente. Una capacidad mayor significa que debe circular menos disolvente en el circuito y, con ello, los aparatos como por ejemplo bombas, intercambiadores de calor, así como también conductos, pueden ser dimensionados de un tamaño reducido. Además, la cantidad circulante influye también en la energía necesaria para la regeneración.

25 Otro parámetro vinculado a las propiedades de aplicación de un agente de absorción consiste en el coeficiente de las líneas de carga en el diagrama de McCabe-Thiele del desorbedor. Para las relaciones en el depósito de decantación del desorbedor, la línea de carga, por lo general, se ubica próxima a la línea de equilibrio, de manera que el coeficiente de la curva de equilibrio puede equipararse de forma aproximada al coeficiente de las líneas de carga. En el caso de una carga de líquido constante, para la regeneración de un agente de absorción con un coeficiente elevado de la curva de equilibrio se requiere una cantidad más reducida de vapor de destilación. La demanda de energía para generar el vapor de destilación contribuye de forma esencial a la demanda de energía total del proceso de absorción de dióxido de carbono.

35 De forma conveniente, se indica el valor recíproco del coeficiente, puesto que éste es directamente proporcional a la cantidad de vapor requerida por kilogramo de agente de absorción. Si se divide el valor recíproco por la capacidad de agente de absorción, se obtiene entonces un valor comparativo que posibilita de forma directa una afirmación relativa sobre la cantidad de vapor requerida por cantidad de dióxido de carbono absorbida.

40 En la tabla 1 se representan de forma normada en MEA los valores de la capacidad relativa de circulación y de la demanda relativa de cantidad de vapor para el agente de absorción conforme a la invención. En comparación con el 30 % en peso en MEA, la capacidad relativa de circulación en la utilización de 15 % en peso de BisDMAPA + 15 % en peso de piperazina aumenta a 128%. La demanda relativa de cantidad de vapor desciende de forma significativa a 68 %, lo cual representa un enorme potencial de ahorro en el caso de una aplicación a gran escala.

Ejemplo 2: Tasas relativas de absorción en el caso de agentes de absorción acordes a la invención y no acordes a la invención

45 Para determinar la velocidad de transporte de sustancia del dióxido de carbono desde el flujo de gas hacia el agente de absorción se efectuaron mediciones en una celda de agitación doble. La velocidad de transporte de sustancia, en el caso de una absorción de reactivo, se compone tanto del transporte físico de la materia, como también de la cinética de la reacción entre el agente de absorción y el dióxido de carbono. Estos dos factores de influencia pueden medirse en la celda de agitación doble como parámetros generales. Como bases comparativas se utilizaron 31,2 % en peso de monoetanolamina (MEA) en agua, así como 30 % en peso de bis(3-dimetilamino-propil)-amina (BisDMAPA) en agua. Los agentes de absorción acordes a la invención contenían de 15 a 28,6 % en peso de BisDMAPA y de 1,4 a 15 % en peso de piperazina.

La figura 2 muestra una representación esquemática de la celda de agitación doble con los siguientes elementos:

A = depósito de almacenamiento de dióxido de carbono

B = celda de agitación doble

C = termostatación

5 D = válvula de dosificación

E = manómetro

10 La celda de agitación doble posee un diámetro interno de 85 mm y un volumen de 509 mL. La celda fue termostatación a 50°C durante los ensayos. Para entremezclar la fase gaseosa y la fase líquida, de acuerdo con la representación esquemática, la celda fue provista de dos agitadores. La celda de agitación doble fue evacuada antes de iniciar el ensayo. Un volumen definido del agente de absorción desgasificado fue transportado hacia la celda de agitación doble y fue termostatación a 50°C. Los agitadores se conectaron ya durante el calentamiento del agente de absorción no cargado. La velocidad de los agitadores fue seleccionada de manera que se reguló una superficie plana de limitación de la fase entre la fase líquida y la fase gaseosa. Debe evitarse la formación de ondas en la superficie de limitación de fases, puesto que a causa de ello podrían no presentarse superficies de limitación de fases definidas. Después de alcanzada la temperatura deseada para el ensayo se introdujo dióxido de carbono en el reactor mediante una válvula de control. El flujo volumétrico fue regulado de manera que en la celda de agitación doble, durante el ensayo, reinó una presión constante de 50 hPas abs (correspondiente a la presión parcial del dióxido de carbono). Al aumentar la duración del ensayo, el flujo volumétrico de dióxido de carbono se redujo, puesto que el agente de absorción se saturó con el transcurso del tiempo, reduciendo con ello la tasa de absorción. El flujo volumétrico de dióxido de carbono que afluyó a la celda de agitación doble se registró durante todo el tiempo que duró el ensayo. El ensayo finalizó tan pronto como dejó de afluir dióxido de carbono a la celda de agitación doble. Al finalizar el ensayo, el agente de absorción se encontró casi en un estado de equilibrio.

25 Para evaluar el ensayo, la tasa de absorción se determinó en moles de CO₂ / (m³ de agente de absorción por minuto) en función de la carga del agente de absorción. La tasa de absorción se calculó en base al flujo volumétrico registrado y al volumen suministrado de agente de absorción. La carga se determinó en base a la cantidad de dióxido de carbono acumulada que fue conducida a la celda de agitación doble, y a la cantidad de masa suministrada de agente de absorción.

En la tabla 2 se representan las tasas relativas de absorción de diferentes agentes de absorción con una carga de 10 y 20 Nm³ de CO₂ / t normados en BisDMAPA.

30 En comparación con el 30 % en peso de BisDMAPA, la tasa relativa de absorción, en el caso de una carga de 10 Nm³ de CO₂ por t agente de absorción al utilizar 15 % en peso de BisDMAPA + 15 % de piperazina, aumenta a 269%. En el caso de una carga de 20 Nm³ de CO₂ por t agente de absorción, la tasa relativa de absorción aumenta a 366 % en el caso de la mezcla de aminas mencionada. Incluso en el caso de una mezcla de aminas con sólo 1,4 % en peso de piperazina y 28,6 % en peso de BisDMAPA, las tasas relativas de absorción se ubican en 145 % (10 Nm³ de CO₂ por t agente de absorción), así como en 182% (20 Nm³ de CO₂ por t agente de absorción). La tasa de absorción de dióxido de carbono en la mezcla BisDMAPA/piperazina, de este modo, es hasta tres veces más elevada que en el caso de utilizar BisDMAPA puro en la misma concentración total de 30 % en peso de amina en solución acuosa.

40 Por otra parte, la solución acuosa de 31,2 % en peso de MEA muestra las tasas de absorción relativas más elevadas de 378% en el caso de una carga de 10 Nm³ CO₂ por t agente de absorción y de 541% en el caso de una carga de 20 Nm³ de CO₂ por t agente de absorción. Debe tenerse en cuenta aquí, sin embargo, que conforme al ejemplo 1, la utilización de una solución de MEA pura en comparación con una mezcla de BisDMAPA/piperazina, presenta una demanda de energía (cantidad de vapor) esencialmente más elevada para la regeneración.

45 De este modo, una solución acuosa de MEA presentaría una tasa de absorción muy elevada, pero al mismo tiempo una demanda de energía muy elevada durante la regeneración. Por el contrario, una solución acuosa de BisDMAPA presentaría sólo una tasa de absorción reducida insuficiente, lo cual requeriría una columna del absorbedor de un tamaño esencialmente mayor para su implementación técnica. Los ejemplos 1 y 2 demuestran que a través del empleo de una mezcla correspondiente, de forma llamativa, puede obtenerse un agente de absorción muy equilibrado que presenta tanto un elevada tasa de absorción, así como también requiere una demanda de energía muy reducida para la regeneración.

Además, en los ensayos se investigó también el efecto producido a través de la adición de carbono activo. Para ello se mezclaron 15 % en peso de una mezcla de BisDMAPA y 15 % de piperazina con 0,1 % de carbono activo (Norit

5 SA Super, superficie BET 1150 m²/g) y, de forma análoga a los otros ejemplos, se determinó la tasa relativa de absorción. En comparación con la mezcla de 15 % en peso de BisDMAPA y 15 % en peso de piperazina sin carbono activo, la tasa relativa de absorción aumentó en presencia de sólo 0,1 % en peso de carbono activo en el caso de una carga de 10 Nm³ de CO₂ por t agente de absorción de 269 % a 396 % y, en el caso de una carga de 20 Nm³ de CO₂ por t agente de absorción, de 366 % a 636 %. De este modo, los resultados muestran un aumento significativo de la tasa relativa de absorción debido a la presencia de carbono activo.

Tabla 1: Capacidad relativa de circulación y demanda de cantidad de vapor normado en MEA

Agente de absorción (en % en peso)	m [oligoamina (A)] / m [activador (B)]	{m [oligoamina (A)] + m [activador (B)]} / m [agua]	Concentración de aminas referida a la cantidad total [% en peso]	Capacidad relativa de circulación [%]	Demanda relativa de cantidad de vapor [%]
30 % MEA	—	—	30	100	100
15 % BisDMAPA + 15 % Pip	1	0,43	30	128	68

MEA = monoetanolamina
 BisDMAPA = bis(3-dimetilamino-propil)-amina
 Pip = piperazina

10 Tabla 2: Tasa relativa de absorción de diferentes agentes de absorción en el caso de una carga de 10 y 20 Nm³ CO₂ /t normado en BisDMAPA

Agente de absorción (en % en peso)	m [oligoamina (A)] / m [activador (B)]	{m [oligoamina (A)] + m [activador (B)]} / m [agua]	Concentración de aminas referida a la cantidad total [% en peso]	Tasa relativa de absorción en caso de una carga de 10 Nm ₃ de CO ₂ por t agente de absorción [%]	Tasa relativa de absorción en caso de una carga de 20 Nm ₃ de CO ₂ por t agente de absorción [%]
31,2% MEA	—	—	31,2	378	541
20% BisDMAPA + 10% Pip	2	0,43	30	229	307
15% BisDMAPA + 15% Pip	1	0,43	30	269	366
130% BisDMAPA	—	—	30	100	100

ES 2 434 745 T3

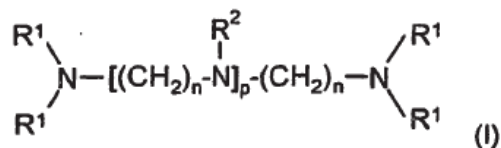
(continuación)

Agente de absorción (en % en peso)	m [oligoamina (A)] / m [activador (B)]	{m [oligoamina (A)] + m [activador (B)]} / m [agua]	Concentración de aminas referida a la cantidad total [% en peso]	Tasa relativa de absorción en caso de una carga de 10 Nm ₃ de CO ₂ por t agente de absorción [%]	Tasa relativa de absorción en caso de una carga de 20 Nm ₃ de CO ₂ por t agente de absorción [%]
28,6% BisDMAPA+ 1,4% Pip	20,4	0,43	30	145	182
15% BisDMAPA + 15% Pip + 0,1% AC.	1	0,43	30	396	636
<p>MEA = monoetanolamina</p> <p>BisDMAPA = bis(3-dimetilamino-propil)-amina</p> <p>Pip = piperazina</p> <p>AC = carbono activo (Norit SA Super)</p>					

REIVINDICACIONES

1. Agente de absorción para gases ácidos que contiene

(A) una oligoamina de la fórmula general (I)



5 en donde

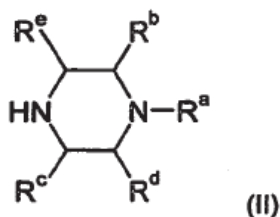
R¹ designa un alquilo C₁ a C₃,

R² designa hidrógeno o un alquilo C₁ a C₃,

n es igual a 2 hasta 6, y

p es igual a 1 hasta 3; y

10 (B) un derivado de piperazina de la fórmula general (II)



en donde

R^a designa hidrógeno, alquilo C₁ a C₃, -CH₂CH₂OH ó -(CH₂)_mNH₂, donde

15 m es igual a 1 hasta 3; y

R^b designa hidrógeno, alquilo C₁ a C₃ ó -(CH₂)_nNH₂ donde n es igual a 1 hasta 3, R^c designa hidrógeno, alquilo C₁ a C₃ ó -(CH₂)_oNH₂, donde o es igual de 1 a 3, R^d designa hidrógeno, alquilo C₁ a C₃ ó -(CH₂)_pNH₂, donde p es igual de 1 a 3, y

20 R^e designa hidrógeno, alquilo C₁ a C₃ ó (CH₂)_qNH₂, donde q es igual de 1 a 3, en donde la proporción en peso de oligoamina (A) con respecto al derivado de piperazina (B)

$$m[\text{oligoamina (A)}] / m[\text{derivado de piperazina (B)}]$$

asciende de 0,2 a 25.

2. Agente de absorción para gases ácidos conforme a la reivindicación 1, donde la proporción en peso de oligoamina (A) con respecto al derivado de piperazina (B)

25 $m[\text{oligoamina (A)}] / m[\text{derivado de piperazina (B)}]$

asciende de 0,2 a 4.

3. Agente de absorción para gases ácidos conforme a las reivindicaciones 1 a 2, donde la concentración de oligoamina (A) más el derivado de piperazina (B), referido a la cantidad total del agente de absorción, asciende de 10 a 60 % en peso.

5 4. Agente de absorción para gases inertes conforme a las reivindicaciones 1 a 3, donde la concentración de oligoamina (A), referida a la cantidad total del agente de absorción, se ubica entre 1 y 20 % en peso.

5. Agente de absorción para gases inertes conforme a las reivindicaciones 1 a 4, donde la oligoamina (A) es bis(3-dimetilaminopropil)- amina.

10 6. Agente de absorción para gases inertes conforme a las reivindicaciones 1 a 5, donde el derivado de piperazina (B) es piperazina.

7. Agente de absorción para gases inertes conforme a las reivindicaciones 1 a 6, el cual contiene agua, donde la proporción en peso de la suma de oligoamina (A) más el derivado de piperazina (B) con respecto al agua

$$\{m[\text{oligoamina (A)} + m[\text{derivado de piperazina (B)}]] / m[\text{agua}]$$

se ubica entre 0,1 1 y 1,5.

15 8. Procedimiento para eliminar gases ácidos de un flujo de gas al poner en contacto el flujo de gas, a una presión de 0,05 a 10 MPa abs, con un agente de absorción líquido mantenido a una temperatura de 20 a 80°C, caracterizado porque como agente de absorción líquido se utiliza un agente de absorción para gases ácidos conforme a la reivindicación 7.

20 9. Procedimiento conforme a la reivindicación 8, caracterizado porque la eliminación del gas ácido tiene lugar en una columna de lavado operada en flujo a contracorriente, donde en el interior se forma una fase líquida discontinua, en presencia de carbono activo que se encuentra presente en el interior de la columna de lavado.

10. Procedimiento conforme a las reivindicaciones 8 a 9, caracterizado porque se utiliza biogas o gas de humo y el procedimiento se realiza a una presión de 0,05 a 0,5 MPa abs.

25 11. Procedimiento conforme a las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado porque el flujo de gas contiene de 0,1 a 21 en volumen de oxígeno.

12. Procedimiento conforme a las reivindicaciones 8 a 11, caracterizado porque el gas ácido comprende dióxido de carbono y la concentración de dióxido de carbono en el flujo de gas asciende de 0,1 a 50 % en volumen.

30 13. Procedimiento conforme a las reivindicaciones 8 a 12, caracterizado porque el agente de absorción que es cargado con dióxido de carbono, después de ser puesto en contacto con el flujo de gas, es regenerado por calentamiento, expansión, por extracción con un fluido inerte, o a través de una combinación de dos o de las tres medidas mencionadas.

Fig. 1

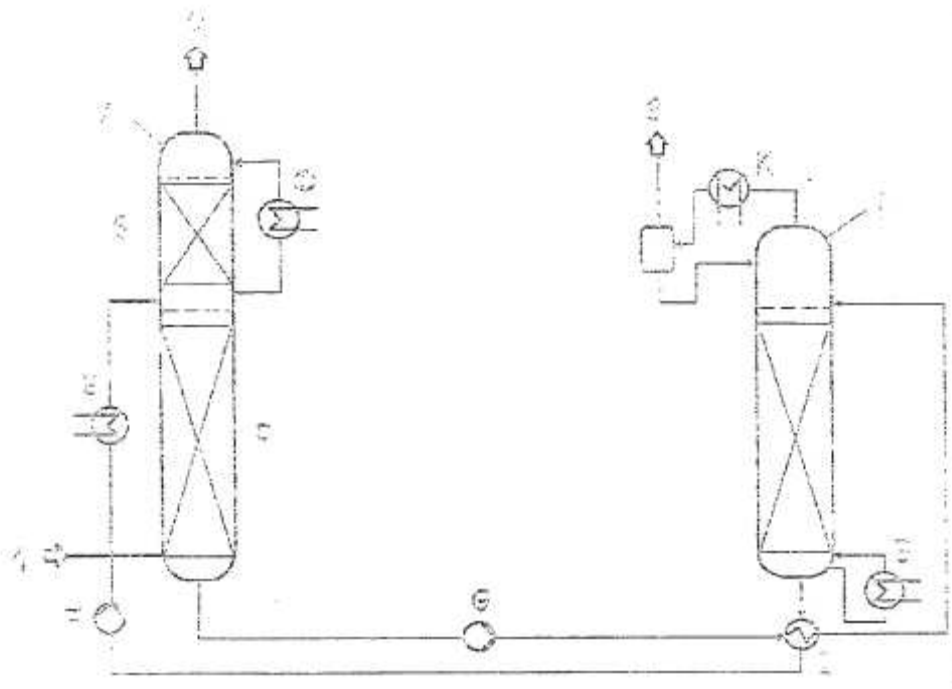


Fig. 2

