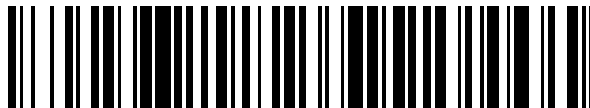


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 400**

51 Int. Cl.:

**B01D 53/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.03.2005 E 05707732 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2013 EP 1725320**

54 Título: **Procedimiento para la retirada de dióxido de carbono de corrientes de gas con presiones parciales reducidas de dióxido de carbono**

30 Prioridad:

**09.03.2004 DE 102004011429**

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

**24.02.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ASPRION, NORBERT;  
CLAUSEN, IVEN y  
LICHTFERS, UTE**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 444 400 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 para la retirada de dióxido de carbono de corrientes de gas con presiones parciales reducidas de dióxido de carbono

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la retirada de dióxido de carbono de corrientes de gas con presiones parciales reducidas de dióxido de carbono, particularmente para la retirada de dióxido de carbono de gases de humo.

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

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

Los gases de humo presentan presiones parciales de dióxido de carbono muy reducidas, ya que, por norma general, se producen a una presión próxima a la presión atmosférica y contienen típicamente del 3 al 13 % en volumen de dióxido de carbono. Para conseguir una retirada eficaz de dióxido de carbono, el agente de absorción tiene que presentar una elevada afinidad por gas ácido, lo que, por norma general, significa que la absorción de dióxido de carbono se desarrolla de forma muy exotérmica. Por otro lado, la elevada cantidad de la entalpía de la reacción de absorción causa un mayor gasto energético durante la regeneración del agente de absorción.  
20

Por tanto, Dan G. Chapel y col. en su conferencia "Recovery of CO<sub>2</sub> from Flue Gases: Commercial Trends" (presentada en el encuentro anual de la Canadian Society of Chemical Engineers, 4-6. octubre, 1999, Saskatoon, Saskatchewan, Canadá), recomiendan seleccionar para la minimización de la energía de regeneración requerida un agente de absorción con una entalpía de reacción relativamente baja.  
25

La invención se basa en el objetivo de especificar un procedimiento que permita una retirada sustancial de dióxido de carbono de corrientes de gas con presiones parciales reducidas de dióxido de carbono y en el que sea posible la regeneración del agente de absorción con un gasto energético comparativamente reducido.

30 El documento EP-A 558 019 describe un procedimiento para la retirada de dióxido de carbono de gases de combustión en el que se trata el gas a presión atmosférica con una solución acuosa de una amina estéricamente impedida, tal como 2-amino-2-metil-1-propanol, 2-(metilamino)-etanol, 2-(etilamino)-etanol, 2-(dietilamino)-etanol y 2-(2-hidroxiethyl)-piperidina. Además, el documento EP-A 558 019 describe un procedimiento en el que se trata el gas a presión atmosférica con una solución acuosa de una amina, tal como 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol, 2-amino-2-metil-1-propanol, 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol, *t*-butildietanolamina y 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol y un activador tal como piperazina, piperidina, morfina, glicina, 2-metilaminoetanol, 2-piperidinaetanol y 2-  
35 etilaminoetanol.

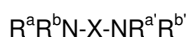
El documento EP-A 879 631 desvela un procedimiento para la retirada de dióxido de carbono de gases de combustión en el que se trata el gas a presión atmosférica con una solución acuosa de una amina secundaria y una terciaria.

40 El documento EP-A 647 462 describe un procedimiento para la retirada de dióxido de carbono de gases de combustión en el que se trata el gas a presión atmosférica con una solución acuosa de una alcanolamina terciaria y un activador, tal como dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina; 2,2-dimetil-1,3-diaminopropano, hexametildiamina, 1,4-diaminobutano, 3,3-iminotrispropilamina, tris(2-aminoetil)amina, *N*-(2-aminoetil)piperazina, 2-(aminoetil)etanol, 2-(metilamino)etanol, 2-(*n*-butilamino)etanol.

45 También se describe un procedimiento similar en el documento US-A-2004/0036055.

El objetivo se alcanza mediante un procedimiento para la retirada de dióxido de carbono de una corriente de gas en la que la presión parcial del dióxido de carbono en la corriente de gas asciende a menos de 20 kPa (200 mbar), la mayoría de las veces es de 2 a 15 kPa (de 20 a 150 mbar), en el que se pone en contacto la corriente de gas con un agente de absorción líquido que comprende una solución acuosa de

50 (A) un compuesto de amina de fórmula general



en la que R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>a'</sup> y R<sup>b'</sup> están seleccionados independientemente entre sí de grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, grupos hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> o grupos alcoxi-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> y representando X un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> y

(B) un activador que está seleccionado de aminas primarias y secundarias.

En formas de realización preferentes, R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>a'</sup> y R<sup>b'</sup> representan, independientemente entre sí, metilo o etilo.

X representa, preferentemente, un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, -X<sup>1</sup>-NR-X<sup>2</sup>- o -X<sup>1</sup>-O-X<sup>2</sup>-, en los que X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> representan, independientemente entre sí, grupos alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>.

- 5 Son compuestos de amina particularmente preferidos *N,N,N,N*-tetrametiletilendiamina, *N,N*-dietil-*N',N'*-dimetiletilendiamina, *N,N,N,N*-tetraetiletilendiamina, *N,N,N,N*-tetrametil-1,3-propandiamina y *N,N,N,N*-tetraetil-1,3-propandiamina.

El activador se selecciona preferentemente de

- 10 a) heterociclos saturados de 5 o 6 miembros con al menos un grupo NH en el anillo que pueden contener uno o dos heteroátomos adicionales seleccionados de nitrógeno y oxígeno en el anillo o
- b) compuestos de fórmula R<sup>1</sup>-NH-R<sup>2</sup>-NH<sub>2</sub>, en la que R<sup>1</sup> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y R<sup>2</sup> alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>.

Son ejemplos de activadores preferentes piperazina, 2-metilpiperazina, *N*-metil-piperazina, homopiperazina, piperidina y morfolina así como 3-metilaminopropilamina. Como componente (A) se pueden usar también mezclas de distintos compuestos de amina o como componente (B), mezclas de distintos activadores.

- 15 Preferentemente, el compuesto de amina presenta un valor de pK<sub>a</sub> (medido a 25 °C; 1 mol/l) de 9 a 11, particularmente de 9,3 a 10,5. En aminas polibásicas, al menos un valor de pK<sub>a</sub> se encuentra en el intervalo indicado.

Los compuestos de amina empleados de acuerdo con la invención están caracterizados por una magnitud de la entalpía de reacción Δ<sub>R</sub>H de la reacción de protonación



(en la que A representa la amina alifática terciaria) que es mayor que la de la metildietanolamina (a 25 °C, 101,3 kPa (1013 mbar)). La entalpía de reacción Δ<sub>R</sub>H de la reacción de protonación para la metildietanolamina asciende aproximadamente a -35 kJ/mol.

- 25 La entalpía de reacción Δ<sub>R</sub>H se puede estimar según la siguiente ecuación con una buena aproximación a partir de los valores de pK a diferentes temperaturas:

$$\Delta_R H \approx R^*(pK_1 - pK_2) / (1/T_1 - 1/T_2) * \ln(10)$$

Se encuentra una compilación de los valores de Δ<sub>R</sub>H calculados según la anterior ecuación de distintas aminas terciarias en la siguiente tabla:

Amina	pK <sub>1</sub> (T <sub>1</sub> )	pK <sub>2</sub> (T <sub>2</sub> )	Entalpía de reacción - Δ <sub>R</sub> H / kJ/mol
<i>N</i> -metildietanolamina (MDEA)	8,52 (298 K)	7,87 (333 K)	35
<i>N,N</i> -dietileanolamina (DEEA)	9,76 (293 K)	8,71 (333 K)	49
<i>N,N</i> -dimetileanolamina (DMEA)	9,23 (293 K)	8,36 (333 K)	41
2-diisopropilaminoetanol (DIEA)	10,14 (293 K)	9,13 (333 K)	47
<i>N,N,N',N'</i> -tetrametilpropandiamina (TMPDA)	9,8 (298 K)	9,1 (333 K)	38
<i>N,N,N',N'</i> -tetraetilpropandiamina (TEPDA)	10,5 (298 K)	9,7 (333 K)	43
1-dimetilamino-2-dimetilaminoetoxietano (Niax)	8,9 (298 K)	8,2 (333 K)	38
<i>N,N</i> -dimetil- <i>N',N'</i> -dietiletilendiamina (DMDEEDA)	9,6 (298 K)	8,9 (333 K)	38

- 30 Sorprendentemente, para el procedimiento de acuerdo con la invención son adecuadas aminas con una magnitud relativamente elevada de la entalpía de reacción Δ<sub>R</sub>H. Esto probablemente se debe a que la dependencia de la temperatura de las constantes de equilibrio de la reacción de protonación es proporcional a la entalpía de la reacción Δ<sub>R</sub>H. En caso de aminas con una elevada entalpía de reacción Δ<sub>R</sub>H, la dependencia de la temperatura de la ubicación del equilibrio de la protonación es más pronunciada. Ya que la regeneración del agente de absorción se realiza a mayor temperatura que la etapa de absorción, se logra la facilitación de agentes de absorción que en la
- 35 etapa de absorción permiten una retirada eficaz de dióxido de carbono incluso a presiones parciales reducidas de dióxido de carbono que, sin embargo, se pueden regenerar con un empleo de energía relativamente reducido.

Habitualmente, la concentración del compuesto de amina es del 20 al 60 % en peso, preferentemente del 25 al 50 % en peso y la concentración del activador, del 1 al 10 % en peso, preferentemente del 2 al 8 % en peso con respecto al peso total del agente de absorción.

5 Las aminas se emplean en forma de sus soluciones acuosas. Las soluciones pueden contener adicionalmente disolventes físicos que están seleccionados, por ejemplo, de ciclotetrametilensulfona (sulfolano) y sus derivados, amidas de ácido alifáticas (acetilmorfolina, *N*-formilmorfolina), pirrolidonas *N*-alquiladas y piperidonas correspondientes, tales como *N*-metilpirrolidona (NMP), carbonato de propileno, metanol, dialquiléteres de polietilenglicoles y mezclas de los mismos.

10 El agente de absorción de acuerdo con la invención puede contener otros constituyentes funcionales, tales como estabilizadores, particularmente antioxidantes, cf., por ejemplo, el documento DE 102004011427.

Siempre que estén presentes, en el procedimiento de acuerdo con la invención además del dióxido de carbón habitualmente se retiran de la corriente de gas también otros gases ácidos tales como, por ejemplo, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, HCN, COS, NO<sub>2</sub>, HCl, disulfuros o mercaptanos.

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

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

20 La oxidación se puede llevar a cabo con aparición de llama, es decir, como combustión convencional, o como oxidación sin aparición de llama, por ejemplo, en forma de una oxidación catalítica u oxidación parcial. Son sustancias orgánicas que se someten a la combustión habitualmente combustibles fósiles tales como carbón, gas natural, petróleo, gasolina, diésel, refinados o queroseno, biodiésel o sustancias de desecho con un contenido de sustancias orgánicas. Son sustancias de partida de la oxidación (parcial) catalítica, por ejemplo, metanol o metano que se puede hacer reaccionar hasta ácido fórmico o formaldehído.

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

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

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

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

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

Generalmente, estas corrientes de gas en condiciones normales contienen menos de 50 mg/m<sup>3</sup> de dióxido de azufre.

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

45 Los dispositivos adecuados para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención comprenden al menos una columna de lavado, por ejemplo, cuerpos de relleno, columnas de relleno y de platos y/u otros absorbentes tales como contactores de membrana, lavadores de corriente radial, lavadores de chorro, lavadores de Venturi y lavadores de pulverización rotatorios. El tratamiento de la corriente de gas con el agente de absorción se realiza, a este respecto, preferentemente en una columna de lavado a contracorriente. A este respecto se alimenta la corriente de gas generalmente en la zona inferior y el agente de absorción en la zona superior de la columna.

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

La temperatura del agente de absorción asciende en la etapa de absorción en general aproximadamente a de 30 a

70 °C, con el uso de una columna, por ejemplo, de 30 a 60 °C en la cabeza de la columna y de 40 a 70 °C en el fondo de la columna. Se obtiene un gas de producto (gas secundario) pobre en constituyentes de gas ácido, es decir, de concentración reducida en estos constituyentes, y un agente de absorción cargado con constituyentes de gas ácido.

5 Generalmente se regenera el agente de absorción cargado mediante

- a) calentamiento, por ejemplo, a de 70 a 110 °C,
- b) relajación de la presión,
- c) arrastre con un fluido inerte

o una combinación de dos o todas estas medidas.

10 Por norma general se calienta el agente de absorción cargado para la regeneración y el dióxido de carbono liberado se separa, por ejemplo, en una columna de desorción. Antes de que se introduzca el agente de absorción regenerado de nuevo en el absorbedor, se enfría a una temperatura de absorción adecuada. Para aprovechar la energía contenida en el agente de absorción regenerado caliente, se prefiere precalentar el agente de absorción cargado desde el absorbedor mediante intercambio de calor con el agente de absorción regenerado caliente.

15 Mediante el intercambio de calor se lleva el agente de absorción cargado a una mayor temperatura, de tal manera que en la etapa de regeneración se requiere un menor aporte de energía. Mediante el intercambio de calor se puede realizar ya también una regeneración parcial del agente de absorción cargado con liberación de dióxido de carbono. La corriente obtenida de fase mixta gas/líquido se conduce a un recipiente de separación de fases, del cual se retira el dióxido de carbono; la fase líquida se conduce para la regeneración completa del agente de absorción a la columna de desorción.

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

25 Antes del tratamiento de agente de absorción de acuerdo con la invención, el gas de humo se somete, preferentemente, a un lavado con un líquido acuoso, particularmente con agua, para refrigerar el gas de humo y para humedecer (inactivar) el mismo. Durante el lavado se pueden retirar también polvos o impurezas gaseosas, tales como dióxido de azufre.

35 La invención se explica con más detalle mediante la figura adjunta.

La Figura 1 es una representación esquemática de una instalación adecuada para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención.

40 De acuerdo con la Figura 1, a través de una conducción de entrada 1 se pone en contacto un gas de combustión pretratado adecuadamente, que contiene dióxido de carbono, en un absorbedor 3 con el agente de absorción regenerado, que se suministra a través de la conducción de agente de absorción 5, a contracorriente. El agente de absorción retira dióxido de carbono mediante absorción del gas de combustión; a este respecto se obtiene a través de una conducción de gas de escape 7 un gas puro pobre en dióxido de carbono. El absorbedor 3 puede presentar (no representado) por encima de la entrada de agente de absorción platos de lavado por inversión de corriente o secciones de lavado por inversión de corriente que preferentemente están equipadas con rellenos, donde del gas de concentración disminuida de CO<sub>2</sub> se separa el agente de absorción arrastrado con ayuda de agua o condensado. El líquido del plato de lavado por inversión de corriente se recicla, de forma adecuada, a través de un refrigerante externo.

50 A través de una conducción de agente de absorción 9 y una válvula reguladora 11 se alimenta el agente de absorción cargado con dióxido de carbono a una columna de desorción 13. En la parte inferior de la columna de desorción 13 se calienta y regenera el agente de absorción cargado mediante un calentador (no representado). El dióxido de carbono liberado a este respecto abandona la columna de desorción 13 a través de la conducción de gas de escape 15. La columna de desorción 13 puede presentar (no representado) por encima de la entrada de agente de absorción platos de lavado por inversión de corriente o secciones de lavado por inversión de corriente que están equipadas preferentemente con rellenos, donde del CO<sub>2</sub> liberado se separa el agente de absorción arrastrado con ayuda de agua o condensado. En la conducción 15 puede estar previsto un intercambiador de calor con distribuidor de cabeza o condensador. El agente de absorción regenerado se vuelve a suministrar a continuación mediante una bomba 17 a través de un intercambiador de calor 19 a la columna de absorción 3. Para evitar la acumulación de sustancias absorbidas que no se expulsan o se expulsan de forma incompleta durante la regeneración, o de

5 productos de descomposición en el agente de absorción, se puede suministrar una subcorriente del agente de absorción retirado de la columna de desorción 13 a un evaporador en el que se producen como residuo productos secundarios y de descomposición poco volátiles y donde se retira el agente de absorción puro como vapor. Los vapores condensados se suministran de nuevo al circuito de agente de absorción. De forma apropiada se puede añadir a la subcorriente una base, tal como hidróxido potásico que, por ejemplo, con iones sulfato o cloruro forma sales poco volátiles que se retiran junto con el residuo del evaporador del sistema.

**Ejemplos**

En los siguientes ejemplos se usan las siguientes abreviaturas:

- 10 DMEA: *N,N*-dimetiletanolamina
- DEEA: *N,N*-dietiletanolamina
- TMPDA *N,N,N',N'*-tetrametilpropandiamina
- MDEA: *N*-metildietanolamina
- MAPA: 3-metilaminopropilamina
- Niix: 1-dimetilamino-2-dimetilaminoetoxietano

15 Todas las indicaciones en % se refieren al peso.

**Ejemplo 1: velocidad de transferencia de masa de CO<sub>2</sub>**

20 La velocidad de transferencia de masa se determinó en una cámara de chorro laminar con CO<sub>2</sub> saturado con vapor de agua a 100 kPa (1 bar) y 50 °C o 70 °C, diámetro de cámara de chorro 0,94 mm, longitud de chorro de 1 a 8 cm, caudal volumétrico del agente de absorción 1,8 ml/s y se indica como volumen de gas en metros cúbicos normales por superficie del agente de absorción, presión y tiempo (Nm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/bar/h).

Los resultados están resumidos en la siguiente Tabla 1. La velocidad de transferencia de masa de CO<sub>2</sub> indicada en la tabla se refiere a la velocidad de transferencia de masa de CO<sub>2</sub> de un agente de absorción comparativo que contiene el 35 % en peso de MDEA y el 5 % en peso de piperazina.

Tabla 1

Amina [35 % en peso]	Activador [5 % en peso]	Temperatura [°C]	velocidad relativa de transferencia de masa de CO <sub>2</sub> [%]
DEEA**	Piperazina	50	121,60
DEEA**	Piperazina	70	117,24
TMPDA	Piperazina	50	157,60
TMPDA	Piperazina	70	145,98
** Ejemplo de referencia			

25 **Ejemplo 2: capacidad de absorción de CO<sub>2</sub> y necesidad de energía de regeneración**

Para establecer la capacidad de distintos agentes de absorción para absorber CO<sub>2</sub> y estimar el consumo energético durante la regeneración de los agentes de absorción, se determinaron en primer lugar valores de medición para la carga de CO<sub>2</sub> a 40 y 120 °C en condiciones de equilibrio. Estas mediciones se llevaron a cabo para los sistemas CO<sub>2</sub>/Niix/MAP/agua, CO<sub>2</sub>/TMPDA/MAPA/agua; CO<sub>2</sub>/DEEA/MAPA/agua, CO<sub>2</sub>/DMEA/MAPA/agua; CO<sub>2</sub>/Niix/piperazina/agua, CO<sub>2</sub>/TMPDA/piperazina/agua en un recipiente a presión de vidrio (volumen = 110 cm<sup>3</sup> o 230 cm<sup>3</sup>) al disponer una cantidad definida del agente de absorción, al someter a vacío y al dosificar a temperatura constante gradualmente dióxido de carbono a través de un volumen de gas definido. La cantidad disuelta en la fase líquida de dióxido de carbono se calculó después de la corrección de espacio de gas de la fase gaseosa. Las mediciones de equilibrio para el sistema CO<sub>2</sub>/MDEA/MAPA/agua se realizaron en el intervalo de presión > 100 kPa (1 bar) con una celda de equilibrio de alta presión, en el intervalo de presión < 100 kPa (1 bar) se llevaron a cabo las mediciones con ayuda de cromatografía de espacio de cabeza. Los datos de equilibrio para el sistema CO<sub>2</sub>/MDEA/piperazina/agua se calcularon según el enfoque de electrolito de Pitzer (Kenneth S. Pitzer, Activity Coefficients in Electrolyte Solutions 2<sup>a</sup> ed., CRC-Press, 1991, capítulo 3, Ion Interaction Approach: Theory and Data Correlation; los parámetros se adaptaron a los datos de la medición).

40 Para la estimación de la capacidad del agente de absorción se realizaron las siguientes suposiciones:

1. El absorbedor se expone a una presión total de cien kPa (un bar) a un gas de humo que contiene CO<sub>2</sub> de 13 kPa (0,13 bar) de presión parcial de CO<sub>2</sub> (=13 % de contenido de CO<sub>2</sub>).
2. En el foso del absorbedor existe una temperatura de 40 °C.
3. Durante la regeneración existe en el foso del desorbedor una temperatura de 120 °C.

4. En el foso del absorbedor se consigue un estado de equilibrio, es decir, la presión parcial en equilibrio es igual a la presión parcial de gas de alimentación de 13 kPa.

5. Durante la desorción existe una presión parcial de CO<sub>2</sub> de 5 kPa en el foso del desorbedor (la desorción se lleva a cabo típicamente a 200 kPa. A 120 °C, el agua pura posee una presión parcial de aproximadamente 198 kPa. En una solución de amina, la presión parcial de agua es ligeramente menor, por tanto, se asume una presión parcial de CO<sub>2</sub> de 5 kPa).

6. Durante la desorción se consigue un estado de equilibrio.

La capacidad del agente de absorción se estableció a partir de (i) la carga (mol CO<sub>2</sub> por kg de solución) en la intersección de la curva de equilibrio de 40° con la línea de la presión parcial de CO<sub>2</sub> de gas de alimentación constante de 13 kPa (solución cargada en el foso del absorbedor en equilibrio); y (ii) la intersección de la curva de equilibrio de 120° con la línea de la presión parcial de CO<sub>2</sub> constante de 5 kPa (solución regenerada en el foso de desorbedor en equilibrio). La diferencia de ambas cargas es la capacidad del circuito del respectivo disolvente. Una capacidad grande significa que se tiene que llevar menos disolvente en el circuito y, por tanto, los aparatos tales como, por ejemplo, bombas, intercambiadores de calor, sin embargo, también las conducciones tubulares se pueden dimensionar con menor tamaño. Además, la cantidad de circulación también influye en la energía necesaria para la regeneración.

Otra medida de las propiedades de aplicación de un agente de absorción es la pendiente de la recta de trabajo en el diagrama de McCabe-Thiele (o diagrama p-X) del desorbedor. Para las relaciones en el foso del desorbedor, la recta de trabajo por norma general se encuentra muy próxima a la línea de equilibrio, de tal manera que se puede igualar la pendiente de la curva de equilibrio aproximadamente a la pendiente de la recta de trabajo. Con una carga de líquido constante se requiere para la regeneración de un agente de absorción con una gran pendiente de la curva de equilibrio una menor cantidad de vapor de retroextracción. La necesidad de energía para generar el vapor de arrastre contribuye sustancialmente a la necesidad total de energía del procedimiento de absorción de CO<sub>2</sub>.

De forma apropiada se indica el valor inverso de la pendiente, ya que el mismo es directamente proporcional a la cantidad necesaria de vapor por kilogramo de agente de absorción. Si se divide el valor inverso por la capacidad del agente de absorción se obtiene un valor comparativo que posibilita, directamente, una afirmación relativa acerca de la cantidad de vapor necesaria por cantidad de CO<sub>2</sub> absorbida.

En la Tabla 2 están normalizados los valores de la capacidad del agente de absorción y de la necesidad de cantidad de vapor con respecto a la mezcla de MDEA/piperazina. En la Tabla 3 están normalizados los valores de la capacidad del agente de absorción y de la necesidad de cantidad de vapor con respecto a la mezcla de MDEA/MAPA.

Se ve que los agentes de absorción con una amina terciaria cuya entalpía de reacción Δ<sub>R</sub>H de la reacción de protonación es mayor que la de metildietanolamina presentan una mayor capacidad y requieren para la regeneración una menor cantidad de vapor.

Tabla 2

Agente de absorción	Capacidad relativa [%]	Necesidad relativa de cantidad de vapor [%]
NiAx (37 %)/piperazina (3 %)**	162	52
TMPDA (37 %)/ piperazina (3 %)	186	57
MDEA (37 %)/MAPA (3 %)*	100	100

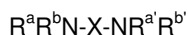
Tabla 3

Agente de absorción	Capacidad relativa [%]	Necesidad relativa de cantidad de vapor [%]
NiAx (37 %)/MAPA (3 %)**	162	43
MDEA (37 %)/MAPA (3 %)*	100	100
TMPDA (37 %)/MAPA (3 %)	180	69
DMEA (37 %)/MAPA (3 %)	174	70
DEEA (37 %)/MAPA (3 %)	180	72
*Ejemplo comparativo		
** Ejemplo de referencia		

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la retirada de dióxido de carbono de una corriente de gas en la que la presión parcial del dióxido de carbono en la corriente de gas asciende a menos de 20 kPa (200 mbar), en el que la corriente de gas se pone en contacto con un agente de absorción líquido que comprende una solución acuosa de

5 (A) un compuesto de amina de fórmula general



en la que  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^a$  y  $R^b$  están seleccionados independientemente entre sí de grupos alquilo  $C_1-C_6$ , grupos hidroxialquilo  $C_2-C_8$  o grupos alcoxi- $C_1-C_6$ -alquilo- $C_2-C_6$  y representando X un grupo alquileo  $C_2-C_6$  y

(B) un activador que está seleccionado de aminas primarias y secundarias.

10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto de amina se selecciona de *N,N,N,N*-tetrametiletildiamina, *N,N*-dietil-*N,N'*-dimetiletildiamina, *N,N,N,N*-tetraetiletildiamina, *N,N,N,N*-tetrametil-1,3-propandiamina y *N,N,N,N*-tetraetil-1,3-propandiamina.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el activador se selecciona de

15 a) heterociclos saturados de 5 o 6 miembros con al menos un grupo NH en el anillo o  
b) compuestos de fórmula  $R^1-NH-R^2-NH_2$ , en la que  $R^1$  representa alquilo  $C_1-C_6$  y  $R^2$  alquileo  $C_2-C_6$ .

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el activador se selecciona de piperazina, 2-metilpiperazina, *N*-metilpiperazina, homopiperazina, piperidina y morfolina.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el activador es 3-metilaminopropilamina.

20 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que la concentración del compuesto de amina es del 20 al 60 % en peso y la concentración del activador del 1 al 10 % en peso con respecto al peso total del agente de absorción.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que la corriente de gas procede

25 a) de la oxidación de sustancias orgánicas,  
b) del compostaje o almacenamiento de sustancias de desecho que contienen sustancias orgánicas o  
c) de la descomposición bacteriana de sustancias orgánicas.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que el agente de absorción cargado se regenera mediante

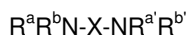
30 a) calentamiento,  
b) relajación de la presión,  
c) arrastre con un fluido inerte

o una combinación de dos o todas estas medidas.

9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el agente de absorción cargado se regenera mediante calentamiento a una presión de 200 a 1000 kPa (de 2 a 10 bar).

35 10. Agente de absorción para retirar dióxido de carbono de una corriente de gas que comprende una solución acuosa de

(A) un compuesto de amina de fórmula general



en la que  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^a$  y  $R^b$  están seleccionados independientemente entre sí de grupos alquilo  $C_1-C_6$ , grupos hidroxialquilo  $C_2-C_6$  o grupos alcoxi- $C_1-C_6$ -alquilo- $C_2-C_6$  y representando X un grupo alquileo  $C_2-C_6$  y

40 (B) un activador que está seleccionado de aminas primarias y secundarias.

11. Agente de absorción de acuerdo con la reivindicación 10, estando seleccionada la amina alifática terciaria de *N,N,N,N*-tetrametiletildiamina, *N,N*-dietil-*N,N'*-dimetiletildiamina, *N,N,N,N*-tetraetiletildiamina, *N,N,N,N*-tetrametil-1,3-propandiamina y *N,N,N,N*-tetraetil-1,3-propandiamina.



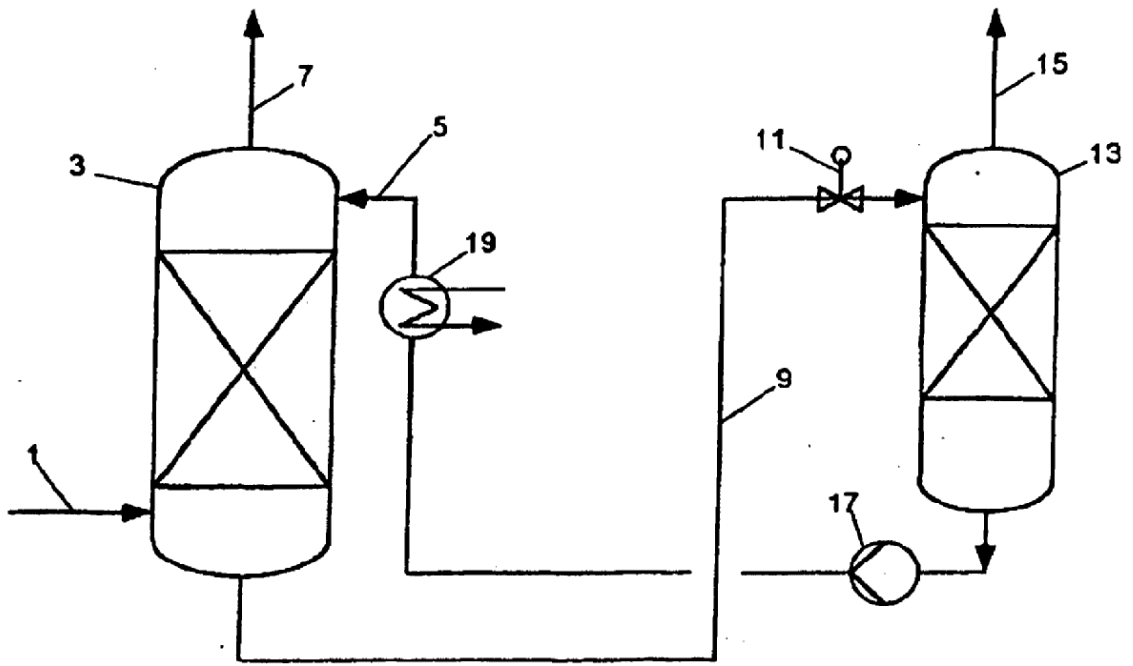


Figura 1