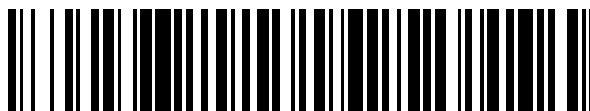


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 458 224**

51 Int. Cl.:

B01D 53/14 (2006.01)

C07D 301/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2011 E 11719278 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.03.2014 EP 2571599**

54 Título: **Procedimiento para la eliminación de dióxido de carbono (CO₂) de un sistema de gas en circulación**

30 Prioridad:

18.05.2010 EP 10163045

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

30.04.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**THIELE, ROBIN y
THEIS, GERHARD**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 458 224 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 eliminación de dióxido de carbono (CO₂) de un sistema de gas en circulación

La invención se refiere a un procedimiento para la eliminación de dióxido de carbono (CO₂) por medio de una mezcla de disolventes de un sistema de gas en circulación, produciéndose el CO₂ dentro de un proceso en el que en la fase de gas sobre un catalizador se lleva a cabo una reacción química en la que como producto secundario se genera CO₂.

El documento US 3.523.957 A (The Lummus Comp., "Process for Producing an Olefinic Oxide") se refiere en general a un procedimiento para la producción de óxidos de olefina.

El documento DE 23 44 499 A (The Benfield Corp., "Waschlösung für saure Gase und ihre Verwendung") y el documento US 3.907.969 A (The Benfield Corp., "Separation of CO₂ from Gas Mixtures") describe como disolvente para la absorción de CO₂ una disolución de potasa que está activada con sales inorgánicas.

La solicitud de patente EP con el número de registro 09159904.0 del 29.04.09 (BASF SE) se refiere a agentes de absorción para la eliminación de gases ácidos de una corriente de fluido, que comprenden una disolución acuosa de compuestos cíclicos de amina.

El documento WO 03/022826 A1 (Scientific Design Com., Inc.; "Heat Recovery Procedure") describe un método para la recuperación de calor en la evacuación de CO₂ durante la producción de óxido de etileno. En una columna de lavado especial se calienta en primer lugar el gas en circulación, a continuación se conduce al absorbedor de CO₂ de potasa y después se enfría de nuevo el gas (ilust. en la página 9 del documento WO). Como medio portador de calor se usa agua, que se calienta en el lavado posterior y desprende de nuevo su calor en el lavado previo. Como ventajas se mencionan la reducción de la formación de glicol en el absorbedor de CO₂ de potasa mediante reducción de óxido de etileno en el gas en circulación alimentado. Además, el lavado posterior lleva a la eliminación de agua, lo que es necesario para la reacción, dado que el agua, conforme a la enseñanza de la solicitud de patente, es desventajosa para el catalizador. Como ventajas adicionales se menciona una pequeña pérdida de presión en comparación con una integración de calor a través de intercambiadores de calor. Desventajas: el aparato especial, en el que están integrados ambos lavados, es muy costoso.

El documento WO 03/082844 A1 (BASF AG, "Verfahren zur Herstellung von Ethylenoxid mit integrierter Kohlendioxidwäsche", Procedimiento para la producción de óxido de etileno con lavado de dióxido de carbono integrado) enseña un procedimiento para la producción de óxido de etileno a partir de etileno y O₂, en el que se evacua CO₂ con ayuda de una disolución acuosa de amina, que contiene una alcanolamina terciaria y eventualmente una amina secundaria alifática.

La solicitud de patente describe para el funcionamiento de la eliminación de CO₂ preferentemente un disolvente que se compone esencialmente sólo de la alcanolamina terciaria, en particular, N-metil-dietanolamina (MDEA) y una amina secundaria alifática, en particular PIP. De acuerdo con la enseñanza de la solicitud de patente, la corriente de gas que abandona el absorbedor de CO₂ puede ponerse en contacto con una disolución acuosa de un ácido mineral o de un glicol superior (página 6, párrafo 2). Desventajas: las disoluciones de glicol o de ácido mineral tienen que regenerarse de forma costosa a continuación, para eliminar el agua condensada. La regeneración lleva a un coste de aparatos elevado y aumenta los costes de funcionamiento del procedimiento. En el tratamiento de la disolución de glicol, además del agua, deben eliminarse también aminas disueltas, para evitar una acumulación. Las aminas tienen una buena solubilidad en disoluciones de glicol. Las aminas habituales para el lavado de gases tienen además una temperatura de ebullición mayor que la del agua, de modo que la disolución de glicol tiene que destilarse a alta temperatura o a vacío, mediante lo cual aumentan considerablemente el gasto de aparatos y los costes de funcionamiento. Dado que adicionalmente pueden generarse aminas mediante degradación, que tienen una temperatura de ebullición mayor que la de la disolución de glicol, la destilación ha de llevarse a cabo en dos aparatos separados. Además mediante los glicoles se introduce una nueva sustancia en el procedimiento, lo que está relacionado con costes elevados.

El documento WO 01/98285 A1 (Eastman Chem. Comp., "Process for the removal of carbon dioxide from 3,4-epoxy-1-butene process recycle streams") describe en especial para la producción de 3,4-epoxi-1-buteno (EpB) a partir de butadieno y O₂ un procedimiento para la eliminación de CO₂ con ayuda de una disolución acuosa o alcohólica de alcanolamina, tratándose en el caso de las alcanolaminas de alcanolaminas primarias y/o secundarias con en cada caso hasta diez átomos de C y con una temperatura de ebullición respectiva de menos de 250 °C (de la página 15, línea 27, a la página 16, línea 1). Se describe que trazas de aminas (15 ppm en volumen) pueden dañar de manera reversible el catalizador a base de plata (página 19, líneas 25-27). En particular, el contenido en aminas en el gas después del lavado de CO₂ ha de reducirse hasta menos de 10 ppm en volumen, preferentemente 5 ppm en volumen y de manera especialmente preferente 1 ppm en volumen. Como posibilidad para la eliminación de aminas se menciona una columna de lavado. Como agente de disolución de lavado se prefiere el agua (página 20). Una diferencia con respecto al procedimiento de producción de óxido de etileno es el hecho de que los productos de degradación que se forman en la disolución de amina durante la producción de EpB son de cadena más larga, dado que se trata de butenoles, mientras que en la producción de óxido de etileno se forman etanoles de cadena más

corta. Es decir, se forman otros productos de degradación y no se usan aminas terciarias en el agente de absorción, por lo tanto, la fase de gas que se forma también es otra distinta. Es decir, no es posible una transferencia de los resultados de un procedimiento de producción de EpB a un procedimiento de producción de OE, en particular también con respecto al efecto de lavado de un lavado de agua.

- 5 El documento US 3.867.113 A (Shell Oil Comp.) describe un procedimiento de varias etapas para la separación de CO₂ de un sistema de gas en circulación que contiene etileno y óxido de etileno.

El documento DE 25 51 717 A1 (BASF AG) se refiere a un procedimiento para la eliminación de CO₂ y/o H₂S y/o COS de gases que contienen estos constituyentes.

- 10 El documento DE 100 36 173 A1 (BASF AG) enseña un procedimiento para la desadifricación de una corriente de fluido y líquido de lavado para su uso en un procedimiento de este tipo.

El documento DE 32 36 600 A1 (BASF AG) describe un procedimiento para la eliminación de CO₂ y opcionalmente H₂S de gases naturales por medio de un líquido de absorción acuoso que contiene una alcanolamina.

- 15 La presente invención se basaba en el objetivo de proporcionar, venciendo las desventajas del estado de la técnica, un procedimiento económico mejorado para la eliminación de CO₂, para un proceso con sistema de gas en circulación en el que en la fase de gas se produce OE a partir de etileno sobre un catalizador, en el que como producto secundario se genera CO₂. El procedimiento será además especialmente sencillo y económico.

- 20 De acuerdo con la invención se apreció que en el caso de la eliminación de CO₂ con disoluciones de amina en la producción de óxido de etileno, en lo que se refiere a una reducción ventajosa de trazas de amina que permanecen en el gas en circulación hasta una concentración que en particular no sea perjudicial para la actividad del catalizador de OE, depende especialmente de la composición del agente para la purificación adicional del gas en circulación obtenido después de la etapa de absorción de CO₂.

- 25 Por consiguiente se encontró un procedimiento para la eliminación de dióxido de carbono (CO₂) por medio de un agente de absorción de un sistema de gas en circulación, produciéndose el CO₂ dentro de un proceso, en el que en la fase de gas sobre un catalizador se lleva a cabo una oxidación de etileno con oxígeno (O₂) para dar óxido de etileno (OE), en la que como producto secundario se genera CO₂, que se caracteriza porque como agente de absorción se usa una disolución acuosa de una o varias aminas, en el que para la purificación adicional de la corriente de gas en circulación obtenida después de la etapa de absorción de CO₂ se pone ésta en contacto íntimo con agua a la que no se añadió ningún ácido mineral y ningún glicol superior, y el agua usada para la purificación adicional de la corriente de gas en circulación obtenida después de la etapa de absorción de CO₂ se recircula de nuevo para la misma etapa de purificación (modo de proceder en circulación), evacuándose una parte del agua y sustituyéndose por agua nueva.

- 30 Ejemplos de un ácido mineral serían ácido sulfúrico o ácido fosfórico y también compuestos que en el agua liberan un ácido mineral. Ejemplos de un glicol superior serían aquellos que se derivan de OE y que presentan de 2 a 6 unidades de repetición de OE, especialmente di- o trietilenglicol (véase el WO 03/082844 A1, página 6, párrafo 3) y también compuestos, que en el agua liberan un glicol superior.

- 35 Preferentemente, para la purificación adicional de la corriente de gas en circulación obtenida después de la etapa de absorción de CO₂ se pone en contacto íntimo ésta con agua a la que no se añadió ningún ácido ni ningún glicol (por ejemplo monoetilenglicol (EG), di- o trietilenglicol). "Ácido" y "glicol" comprende también compuestos, que en el agua liberan un ácido o un glicol.

- 40 Preferentemente la puesta en contacto íntimo con agua se lleva a cabo en una columna de lavado. La columna está diseñada en particular como columna de empaquetamiento.

Preferentemente, el agua utilizada para la purificación adicional de la corriente de gas en circulación obtenida después de la etapa de absorción de CO₂ presenta una pureza de ≥ 98 % en peso, especialmente ≥ 99 % en peso.

- 45 Es ventajoso que mediante el uso de agua no se introduzca ninguna sustancia nueva (tal como por ejemplo glicoles, especialmente glicoles superiores, o un ácido, especialmente un ácido mineral) en el procedimiento. Tales nuevas sustancias podrían dañar por ejemplo el catalizador de OE.

- 50 La temperatura del agua usada para la purificación adicional de la corriente de gas en circulación obtenida después de la etapa de absorción de CO₂, especialmente en la entrada de la columna de lavado, se encuentra preferentemente en el intervalo de 20 a 50 °C, especialmente en el intervalo de 25 a 40 °C. Más especialmente en el intervalo de 28 a 35 °C.

Preferentemente el agua usada para la purificación adicional de la corriente de gas en circulación obtenida después de la etapa de absorción de CO₂ se recircula de nuevo para la misma etapa de purificación (modo de proceder en circulación), evacuándose una parte del agua y sustituyéndose por agua nueva (*make-up-stream*), para evitar una acumulación de aminas (véase a continuación). Preferentemente, se prescinde de un tratamiento del agua que se

produce en esta etapa de purificación.

En un modo de proceder preferido se alimenta el agua evacuada a un tratamiento de aguas residuales o, de manera especialmente ventajosa, se utiliza para la producción de agentes de absorción de CO₂ en la etapa de procedimiento anterior para la eliminación de CO₂.

- 5 En un modo de proceder especialmente preferido la parte del agua evacuada se dimensiona de modo que la concentración de aminas, especialmente de aminas volátiles ligeras, en particular de N-metil-dietanolamina, piperazina y trietilendiamina, en el agua recirculada se encuentre en el intervalo de 10 a 10000 ppm en peso, en particular de 200 a 2000 ppm en peso y de manera especialmente preferente de 400 a 1500 ppm en peso.

10 Se propone también referir la parte evacuada del agua a la cantidad de gas tratada, dado que mediante esta corriente de gas se introducen las aminas en el agua de lavado. La cantidad de agua evacuada corresponderá preferentemente a del 0,1 % al 10 % de la cantidad de gas tratada, más preferentemente del 0,5 % al 5 %, de manera especialmente preferente del 0,8 % al 3 %, (todo con respecto a la masa). Para mantener el equilibrio de agua, debe alimentarse agua al circuito de nuevo. Esto se produce, por un lado por el agua condensada, dado que el absorbedor de CO₂ conectado aguas arriba se opera más caliente que el agua de lavado y, por otro lado, por la adición de agua nueva.

15 De manera especialmente preferente, en el procedimiento de acuerdo con la invención para la purificación del gas en circulación no se lleva a cabo una primera etapa de contacto "*first contact step*" en relación con una segunda etapa de contacto "*second contact step*" tal como se describe en el documento WO 03/022826 A1 (véase anteriormente), conduciéndose en particular el líquido acuoso desde la segunda etapa de contacto hasta la primera etapa de contacto.

20 En el procedimiento de acuerdo con la invención se prefiere como agente de absorción una disolución acuosa que contiene del 10 al 50 % en peso, preferentemente del 15 al 25 % en peso, de N-metildietanolamina [H₃C-N(CH₂CH₂OH)₂; MDEA] y del 1 al 20 % en peso, preferentemente del 3 al 8 % en peso, de piperazina (PIP).

25 En una forma de realización preferida adicional en el procedimiento de acuerdo con la invención se usa como agente de absorción una disolución acuosa que contiene del 5 al 40 % en peso, preferentemente del 10 al 35 % en peso, de trietilendiamina (1,4-etilpiperazina; TEDA) y del 1 al 15 % en peso, preferentemente del 3 al 8 % en peso, de piperazina (PIP).

Preferentemente, la etapa de absorción de CO₂ se lleva a cabo en una columna de absorbedor de CO₂. Ejemplos de columnas de absorbedor preferidos son columnas de empaquetamiento, de cuerpos llenadores y de pisos.

30 En una forma de realización de acuerdo con la invención la columna de lavado se conecta directamente detrás de la columna de absorbedor de CO₂ como columna separada, que puede equiparse posteriormente también en las instalaciones ya existentes.

35 En otra forma de realización, en particular de manera ventajosa en la construcción de nuevas instalaciones, la columna de lavado se integra en la camisa de columna de otra columna, tal como por ejemplo la columna de absorbedor de CO₂. Dado que con la integración en la columna de absorbedor de CO₂ las corrientes volumétricas de gas son idénticas, también el diámetro de columna puede ser igual o permanecer prácticamente igual. Véase también la figura 1.

40 En una forma de realización adicional, a través de un intercambiador de calor se calienta la corriente de gas antes de la entrada en la columna de absorbedor de CO₂ y se enfría la corriente de gas de salida. Dado que el gas en circulación se extrae del proceso de OE normalmente detrás del compresor de gas en circulación, tiene una temperatura mayor que 40 °C, normalmente incluso mayor que 50 °C, de modo que la corriente de gas detrás de la columna de absorbedor de CO₂ no puede enfriarse por el intercambiador de calor por debajo de este valor. El enfriamiento adicional y la eliminación de aminas pueden tener lugar entonces en el lavado de agua. Véase también la figura 2. Para calentar la corriente de gas que entra en la columna de absorbedor de CO₂, en una forma de realización adicional de la invención, por medio de un intercambiador de calor puede usarse el agua de lavado calentada. Véase también la figura 3.

45 Para calentar la corriente de gas que entra en la columna de absorbedor de CO₂, en una forma de realización ventajosa adicional de la invención, puede usarse la disolución de lavado sin cargar, caliente, que procede de un desorbedor (para la eliminación de CO₂). En la corriente de gas de salida puede entonces, adicionalmente, conectarse aún un intercambiador de calor (IC), que se hace funcionar con agua de refrigeración. Preferentemente se prescinde de esta y el gas se conduce directamente al lavado de agua. Véase también la figura 4.

50 En una forma de realización adicional, delante de la columna de absorbedor de CO₂ se conecta un lavado ácido, que elimina por lavado del gas en circulación el óxido de etileno contenido en trazas. Como agente de lavado puede usarse a este respecto una disolución acuosa de un ácido, especialmente ácido mineral, tal como por ejemplo ácido sulfúrico o ácido fosfórico. El óxido de etileno se hace reaccionar catalizado por el ácido para dar glicol, de modo que esta disolución de lavado ácida se conduce en el circuito con una corriente de evacuación sólo pequeña. El lavado

se realiza a este respecto en un aparato en el que se ponen en contacto intensivo gas y líquido. Mediante el contenido reducido con ello en óxido de etileno se impide una fuerte degradación de la disolución de amina (mediante reacción de la amina con el OE) en la columna de absorbedor de CO₂. Véase también la figura 5.

5 De acuerdo con los ejemplos de ensayo que siguen a continuación se realizaron en una instalación piloto (véase también la figura 6) ensayos de larga duración con disolventes que contienen amina (como agente de absorción). A este respecto se extrajo gas de un proceso de producción de óxido de etileno (reacción de O₂ con etileno en la fase de gas sobre un catalizador, producto secundario CO₂) después de la eliminación del producto principal (óxido de etileno).

10 Como disolventes iniciales se utilizaron en el primer y segundo ensayo de larga duración en el circuito de lavado un disolvente de acuerdo con el documento WO 03/082844 A1, en concreto una disolución acuosa del 35 % en peso de N-metil-dietanolamina (MDEA) y el 5 % en peso de piperazina (PIP) (véase más adelante, ensayos 1-7). Dado que en el disolvente se degrada principalmente la piperazina (PIP), esta también se expulsó preferentemente. Además se mantuvo el contenido en agua, tal como en la disolución inicial, en aproximadamente el 60 % en peso. El disolvente generado después de más de 11 semanas de tiempo de funcionamiento presentaba concentraciones fuertemente modificadas con respecto a la disolución original.

15 En un tercer ensayo de larga duración se utilizó como disolvente inicial una disolución acuosa del 30 % en peso de trietilendiamina y el 5 % en peso de piperazina (ensayo 8). También en este caso se mantuvo el contenido en agua al nivel de la disolución de partida de aproximadamente el 65 %. El disolvente generado después de más de 13 semanas de tiempo de funcionamiento presentaba, así mismo, concentraciones fuertemente modificadas con respecto a la disolución original.

Detrás del absorbedor de CO₂ se hizo funcionar un lavado de agua, realizado como columna de empaquetamiento. Dado que el absorbedor de CO₂ se hizo funcionar con una disolución de amina al 40 % para los ensayos 1-7 y con una disolución de amina al 35 % para el ensayo 8, que entra en la columna a 65 °C, la corriente de gas puro contenía mayores cantidades de aminas debieron recogerse por el lavado de agua.

25 Mediante una toma de muestra de gas con frascos de lavado en los que se encontraba ácido acético, pudo determinarse el contenido en amina total en el gas que abandona el lavado. A este respecto se recogieron todos los componentes alcalinos y pudieron encontrarse a continuación por medio de una analítica de nitrógeno todos los componentes que contenían nitrógeno. De esta manera fue posible también hallar componentes desconocidos formados que podían repercutir eventualmente también de forma negativa en el catalizador. Como resultado pudo reducirse el contenido en amina en la fase de gas sobre la base de un peso molecular medio (se usó el de piperazina) para las aminas hasta 4 ppm en volumen (ensayo 1) y mediante el aumento de la alimentación de agua nueva y la reducción de la temperatura hasta 1,6 ppm en volumen (ensayo 2) y 1,4 ppm en volumen (ensayo 3).

30 El éxito del lavado de agua fue sorprendente, dado que, debido a la degradación, se genera una pluralidad de componentes, cuya capacidad de separación en un lavado de agua es desconocida en determinadas circunstancias. Debido a la pequeña cantidad de agua evacuada pueden acumularse además componentes en el agua de lavado y por lo tanto aumentarse la presión de vapor de amina a través de la disolución. Además, por ejemplo conforme al documento US 3.137.654 puede generarse amoniaco, que debido a su gran volatilidad puede separarse con dificultad en un lavado de agua.

40 Dado que el lecho de empaquetamiento de la instalación piloto presentaba sólo una altura de 1,2 m, era de suponer que la concentración de equilibrio en la fase de gas no se había alcanzado aún y, por lo tanto, ha de calcularse en un aparato a escala industrial con concentraciones de amina aún menores. Para detectar esto se redujo la corriente volumétrica de gas, para aumentar el tiempo de permanencia en la columna y, con ello, simular un lecho de empaquetamiento más grande. Una disminución de 50 kg/h a 25 kg/h dio como resultado a este respecto una disminución de la concentración de amina de 0,33 ppm en volumen a 0,18 ppm en volumen para los ensayos 4 y 5 y de 5,6 ppm en volumen a 3,6 ppm en volumen para los ensayos 6 y 7, que se realizaron sin embargo a temperaturas más altas, que se describen de acuerdo con la invención, para indicar el límite de transición de sustancias. Por lo tanto, cabe esperar que en una instalación a gran escala se quede por debajo de 1 ppm en volumen descrita anteriormente para la protección del catalizador de forma segura. Por lo tanto, en el caso de un uso del dispositivo de lavado de manera correspondiente a esta invención puede evitarse un daño del catalizador. Debido a las grandes capacidades de instalaciones de OE a escala mundial, "world-scale", variaciones de algunos puntos porcentuales en la selectividad provocan una gran variación en los costes.

Todos los datos de presión se refieren a la presión absoluta.

Ejemplos

Descripción y parámetros de proceso:

55 Para los ensayos se usó una instalación de miniplanta que se compone de un absorbedor (K100) con 55,5 mm de diámetro y 1,2 m de altura de lecho, un desorbedor (K200) con 80 mm de diámetro y 1,2 m de altura de lecho, un lavado de agua (K300) con 55,5 mm de diámetro y 1,2 m de altura de lecho y un recipiente flash (B100) (figura 6).

ES 2 458 224 T3

Como empaquetamientos se usó un Rombopak 9M. La instalación está totalmente automatizada, para mantener constante parámetros de proceso importantes y se usó para ensayos de larga duración, para someter a ensayo la aplicabilidad del lavado de agua para composiciones de disolventes variables.

Los parámetros de proceso relevantes son:

- 5 alimentación de gras bruto: 50 kg/h
temperatura de gas bruto: 55 °C
concentraciones de gas bruto, valores medios en % en volumen:

CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	OE	H ₂ O	Ar	O ₂	N ₂	CH ₄
1	30	0,2	5-50 ppm en volumen	0,2	3	5	1,5	58,8

Tiempo de retención de disolvente de toda la instalación en el circuito de amina: 15 l

Disolución en circulación: 35 kg/h

- 10 Temperatura disolución para el absorbedor: 65 °C

Temperatura disolución para flash: 90 °C

Presión absorbedor: 1,8 MPa

Presión recipiente flash: 145 kPa

Presión desorbedor: 140 kPa

- 15 Potencia evaporador: 2,5 kW

Disoluciones de amina generadas

Se realizaron tres ensayos de larga duración (EL), a este respecto se tomaron muestras regularmente en el fondo del desorbedor y se analizaron con ayuda de una CG. Para los componentes conocidos y calibrados pueden indicarse por lo tanto las concentraciones. La evolución de las concentraciones de amina y el contenido en agua fue tal como sigue:

- 20

Ensayo de larga duración 1: Disolución de partida 35 % de MDEA, 5 % de piperazina

Tiempo de duración h	Agua g/100 g	MDEA g/100 g	PIP g/100 g	EG g/100 g	MMEA g/100 g	mPIP g/100 g	DEA g/100 g	hem PIP	HEP g/100 g	TEG g/100 g	TEA g/100 g	BHEP g/100 g	BICINE g/100 g
0	60,1	35,0	4,8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
17	58,5	36,2	5,3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
67	58,5	37,4	5,3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
185	59,4	34,7	4,7	0,00	0,16	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
355	60,9	34,6	4,4	0,00	0,00	0,09	0,16	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00
595	61,8	35,5	2,2	0,00	0,32	0,11	0,32	0,02	0,41	0,00	0,22	0,05	0,12
760	81,3	12,5	1,3	0,00	0,15	0,05	0,21	0,00	0,19	0,10	0,10	0,01	0,04
946	61,1	29,3	3,4	0,33	0,46	0,14	0,67	0,03	1,51	0,20	0,72	0,48	0,52
1074	61,0	30,1	2,1	0,41	0,43	0,13	0,74	0,17	1,53	0,19	1,31	0,76	0,69
1180	58,5	28,8	0,9	0,43	0,45	0,15	0,80	0,25	1,83	0,19	1,47	1,02	0,88
1231	59,5	29,0	2,0	0,41	0,41	0,21	0,75	0,25	1,71	0,16	1,84	1,03	0,74
1372	60,4	28,1	0,8	0,42	0,38	0,18	0,67	0,40	1,82	0,14	2,21	1,41	0,95
1511	60,4	26,2	0,4	0,52	0,32	0,13	0,93	0,61	1,81	0,15	2,93	2,16	0,97
1629	60,5	25,0	0,1	0,55	0,21	0,10	1,11	0,81	1,80	0,15	3,58	2,42	1,20
1634	59,8	24,7	0,5	0,56	0,36	0,10	0,76	0,58	1,53	0,14	3,23	2,21	1,56
1798	60,9	23,9	1,7	0,50	0,44	0,25	1,14	0,82	1,78	0,14	3,77	2,32	1,49
1826	57,7	20,2	4,6	0,51	0,42	0,28	0,80	0,67	1,71	0,13	3,78	2,22	1,94
1991	57,1	18,9	3,0	0,37	0,47	0,40	1,16	0,88	2,71	0,13	4,93	2,34	1,97
2133	59,2	16,3	1,9	0,51	0,53	0,37	1,49	1,11	3,08	0,13	5,56	3,28	2,11
2279	57,8	14,8	0,9	0,81	0,47	0,20	1,23	1,18	2,54	0,12	5,74	4,00	2,62
2327	54,7	14,0	3,5	0,41	0,52	0,30	1,28	1,18	2,67	0,12	5,97	3,96	2,74
2495	55,4	13,2	2,8	0,35	0,48	0,27	1,69	1,30	2,90	0,12	6,82	4,15	3,30
2639	57,8	11,4	1,7	0,43	0,75	0,28	3,50	2,32	4,95	0,22	12,66	7,67	6,61

ES 2 458 224 T3

Ensayo de larga duración 2: Disolución de partida 35 % de MDEA, 5 % de piperazina

Tiempo de duración h	Agua g/100 g	MDEA g/100 g	PIP g/100 g	EG g/100 g	mPIP g/100 g	DEA g/100 g	hem PIP g/100 g	HEP g/100 g	TEG g/100 g	TEA g/100 g	BHEP g/100 g	BICINE g/100 g
4	66,1	29,4	4,3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
100	59,1	34,8	4,9	0,21	0,06	0,00	0,01	1,11	0,00	0,00	0,01	0,00
172	58,7	32,5	4,3	0,33	0,10	0,05	0,03	1,71	0,00	0,00	0,02	0,15
193	57,2	31,4	5,5	0,34	0,11	0,09	0,00	1,89	0,00	0,00	0,22	0,29
193	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
292	55,4	31,4	6,6	0,46	0,20	0,14	0,03	2,80	0,00	0,00	0,47	0,31
460	56,7	26,3	6,7	0,54	0,31	0,29	0,18	4,19	0,00	0,00	1,23	0,21
772	61,1	19,4	6,8	0,60	0,37	0,45	0,00	4,76	0,00	2,15	1,79	0,35
924	59,5	17,4	6,0	0,68	0,36	0,57	0,57	5,09	0,00	2,53	2,20	0,27
1020	60,2	16,5	5,6	0,74	0,34	0,62	0,67	5,34	0,00	2,85	2,56	0,56
1164	60,6	15,1	5,4	0,75	0,31	0,66	0,75	5,31	0,00	3,13	2,77	1,12
1404	60,0	14,0	4,8	0,77	0,37	1,11	0,93	5,58	0,04	2,85	3,41	0,39
1572	59,7	12,5	4,8	0,82	0,32	1,29	0,96	5,20	0,00	2,74	3,50	0,35
1668	60,4	11,9	5,2	0,90	0,30	1,48	0,98	5,23	0,00	2,69	3,42	0,55
1836	60,7	10,7	4,2	0,87	0,23	1,70	0,97	5,01	0,00	2,75	3,68	0,84
1973	62,4	9,7	4,2	1,10	0,21	1,67	1,07	5,18	0,03	3,89	4,33	2,32
2117	61,3	8,2	3,9	1,00	0,17	1,79	1,15	4,51	0,01	3,25	4,31	2,25
2287	59,8	7,6	3,8	1,00	0,21	1,99	1,00	4,41	0,08	3,26	4,60	2,27
2455	60,2	6,1	4,2	1,10	0,27	1,98	1,03	4,20	0,09	3,30	4,70	2,70
2623	58,4	5,6	4,2	1,15	0,32	2,27	1,09	3,98	0,11	2,88	5,04	3,00
2719	58,3	4,1	3,4	1,08	0,25	1,97	0,98	3,35	0,04	2,10	4,07	2,70
2959	58,5	3,5	4,0	1,09	0,25	1,90	0,84	3,16	0,08	1,64	3,82	2,76

Ensayo de larga duración 3: Disolución de partida 30 % de trietildiamina, 5 % de piperazina

Tiempo de duración h	Agua g/100 g	TEDA g/100 g	PIP g/100 g	Peso molecular 242 *) g/100 g	Peso molecular 286 *) g/100 g	TEG g/100 g	hem PIP g/100 g	HEP g/100 g	BHEP g/100 g
90	67,0	27,4	5,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
115	66,7	27,6	5,1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
259	63,0	26,6	6,9	0,64	0,20	0,00	0,00	0,75	0,21
374	62,3	22,6	7,3	0,97	0,25	0,06	0,34	0,70	0,77
501	63,3	18,5	5,7	1,26	0,36	0,04	0,31	0,62	0,59
669	63,2	13,7	4,7	1,89	1,04	0,00	0,00	0,87	0,34
846	62,5	12,3	5,5	2,42	1,27	0,00	0,00	1,29	0,47
1011	62,0	9,6	5,3	2,90	1,20	0,00	0,00	1,10	0,43
1173	66,7	8,0	5,2	2,92	1,10	0,00	0,00	1,22	0,45
1225	68,1	15,1	4,6	1,60	0,51	0,00	0,00	0,57	0,14
1391	66,2	15,0	4,8	2,21	0,81	0,00	0,00	0,33	0,27
1573	67,5	12,6	4,2	2,28	0,64	0,00	0,00	0,10	0,25
1600	64,0	7,4	3,0	1,44	0,56	0,00	0,00	0,36	0,37
1675	63,9	8,0	3,1	1,60	0,78	0,00	0,00	0,17	0,07
1711	67,7	14,2	5,5	1,92	0,86	0,00	0,00	0,24	0,28
1772	70,4	12,9	5,1	1,60	0,50	0,00	0,00	0,53	0,23
1851	66,9	10,0	4,0	1,04	0,26	0,00	0,00	2,17	0,86
2001	67,5	9,3	3,1	1,40	0,31	0,05	0,00	2,32	0,93

ES 2 458 224 T3

(continuación)

Tiempo de duración h	Agua g/100 g	TEDA g/100 g	PIP g/100 g	Peso molecular 242 *) g/100 g	Peso molecular 286 *) g/100 g	TEG g/100 g	hem PIP g/100 g	HEP g/100 g	BHEP g/100 g
2140	66,2	8,6	2,9	1,90	0,65	0,07	0,00	3,33	1,73
2312	68,0	7,0	1,6	1,51	0,98	0,00	0,00	3,42	2,48
2448	66,9	6,8	1,3	1,57	0,90	0,00	0,00	3,06	2,08

*) Componente no calibrado en CG, Peso molecular de CG-EM

EG = monoetilenglicol; TEG = Trietilenglicol

MMEA = N-metil-monoetanolamina; DEA = dietanolamina; TEA = trietanolamina

mPIP = N-metil-piperazina; hem PIP = N-(2-hidroxi-etil)-N"-metil-piperazina

HEP = N-(2-hidroxi-etil)-piperazina; BHEP = N,N"-bis-(2-hidroxi-etil)-piperazina;

BICINE = N,N"-bis(2-hidroxi-etil)glicina

Lavado de agua adicional:

El lavado de agua se hizo funcionar con una corriente de líquido en circulación de 40 kg/h. La temperatura de entrada de líquido se encontraba, por regla general, entre 30 y 40 °C y se elevó brevemente en los ensayos 6 y 7, para indicar el límite de transición de sustancia.

5

Ensayo	Campaña, Punto de tiempo	Gas bruto en kg/h	Entrada de agua en g/h	Temp. [°C]	Conc. [ppm en volumen]
1	EL. 1, 2133 h	50	500	36,7-38,8	~ 4,0
2	EL. 1, 2495 h	50	1000	32,0-33,9	~ 1,6
3	EL. 1, 2639 h	50	1400	32,6-34,7	~ 1,4
4	EL. 2, 2117 h	50	500	33,0	~ 0,33
5	EL. 2, 2287 h	25	250	31,2	~ 0,18
6	EL. 2, 2719 h	50	500	68,3	~ 5,6
7	EL. 2, 2623 h	25	250	68,6	~ 3,6
8	EL. 3, 2140 h	50	-*)	30,0	<0,1

*) Sin entrada de agua, la evacuación de la amina puede realizarse mediante el agua condensada

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la eliminación de dióxido de carbono (CO₂) por medio de un agente de absorción de un sistema de gas en circulación, produciéndose el CO₂ dentro de un proceso en el que en la fase de gas sobre un catalizador se lleva a cabo una oxidación de etileno con oxígeno (O₂) para dar óxido de etileno (OE), en la que como producto secundario se genera CO₂, **caracterizado porque** como agente de absorción se usa una disolución acuosa de una o varias aminas, en el que para la purificación adicional de la corriente de gas en circulación obtenida después de la etapa de absorción de CO₂ se pone ésta en contacto íntimo con agua, a la que no se añadió ningún ácido mineral ni ningún glicol superior, y el agua usada para la purificación adicional de la corriente de gas en circulación obtenida después de la etapa de absorción de CO₂ se recircula de nuevo para la misma etapa de purificación, evacuándose una parte del agua y sustituyéndose por agua nueva.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado porque** la puesta en contacto íntimo se lleva a cabo con agua en una columna de lavado.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las dos reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** para la purificación adicional de la corriente de gas en circulación obtenida después de la etapa de absorción de CO₂ se pone ésta en contacto íntimo con agua que presenta una pureza de ≥ 98 % en peso.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la temperatura del agua usada para la purificación adicional de la corriente de gas en circulación obtenida después de la etapa de absorción de CO₂ se encuentra en el intervalo de 20 a 50 °C.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el agua evacuada se alimenta a un tratamiento de aguas residuales o se utiliza para la producción de agentes de absorción de CO₂ en la etapa de procedimiento anterior para la eliminación de CO₂.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la parte del agua evacuada se dimensiona de modo que la concentración de aminas en el agua recirculada se encuentre en el intervalo de 10 a 10000 ppm en peso.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** como agente de absorción se usa una disolución acuosa que contiene del 10 al 50 % en peso de N-metil-dietanolamina y del 1 al 20 % en peso de piperazina.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores 1 a 6, **caracterizado porque** como agente de absorción se usa una disolución acuosa que contiene del 5 al 40 % en peso de trietilendiamina y del 1 al 15 % en peso de piperazina.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la etapa de absorción de CO₂ se lleva a cabo en una columna de absorbedor de CO₂.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, con referencia a una de las reivindicaciones 3 a 8 y/o con referencia a la reivindicación 2, **caracterizado porque** la columna de lavado está integrada en la camisa de columna de la columna de absorbedor de CO₂.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, con referencia a una de las reivindicaciones 3 a 8 y/o con referencia a la reivindicación 2, **caracterizado porque** a través de un intercambiador de calor se calienta la corriente de gas en circulación antes de la entrada en la columna de absorbedor de CO₂ y se enfría la corriente de gas de salida.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, con referencia a una de las reivindicaciones 3 a 8 y/o con referencia a la reivindicación 2, **caracterizado porque** por medio de un intercambiador de calor se usa el agua de lavado calentada para calentar la corriente de gas que entra en la columna de absorbedor de CO₂.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, con referencia a una de las reivindicaciones 3 a 8 y/o con referencia a la reivindicación 2, **caracterizado porque** la disolución de lavado sin cargar, caliente, que procede de un desorbedor para la eliminación de CO₂ se usa para calentar la corriente de gas que entra en la columna de absorbedor de CO₂.
14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores 9 a 13, **caracterizado porque** aguas arriba de la columna de absorbedor de CO₂ se conecta un lavado ácido, que elimina por lavado del gas en circulación el óxido de etileno contenido en trazas.

Figura 1

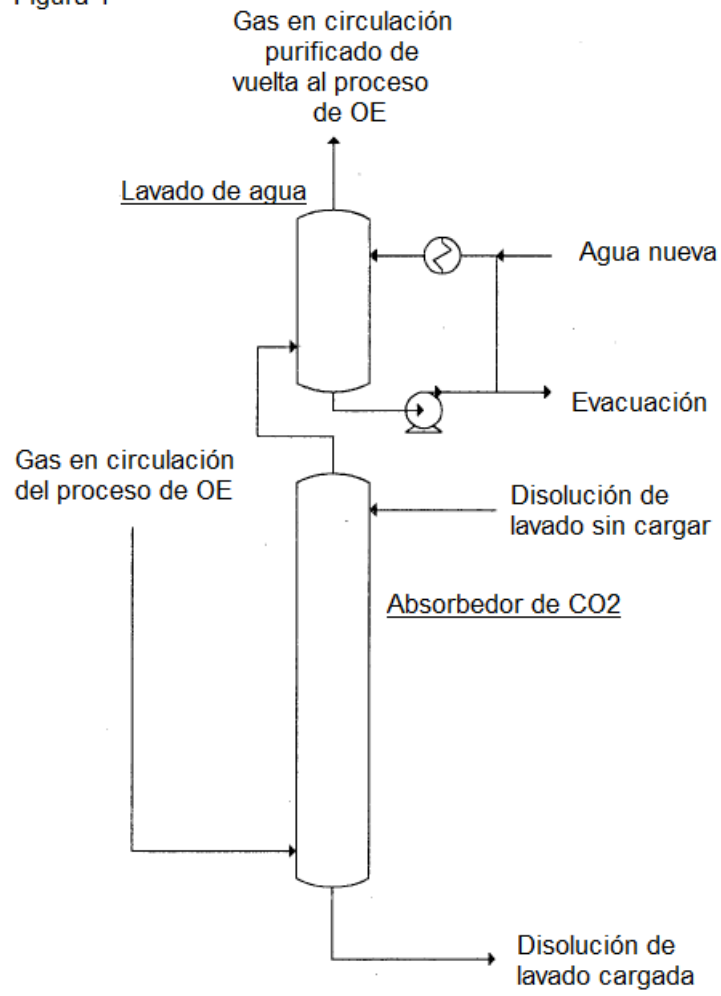


Figura 2

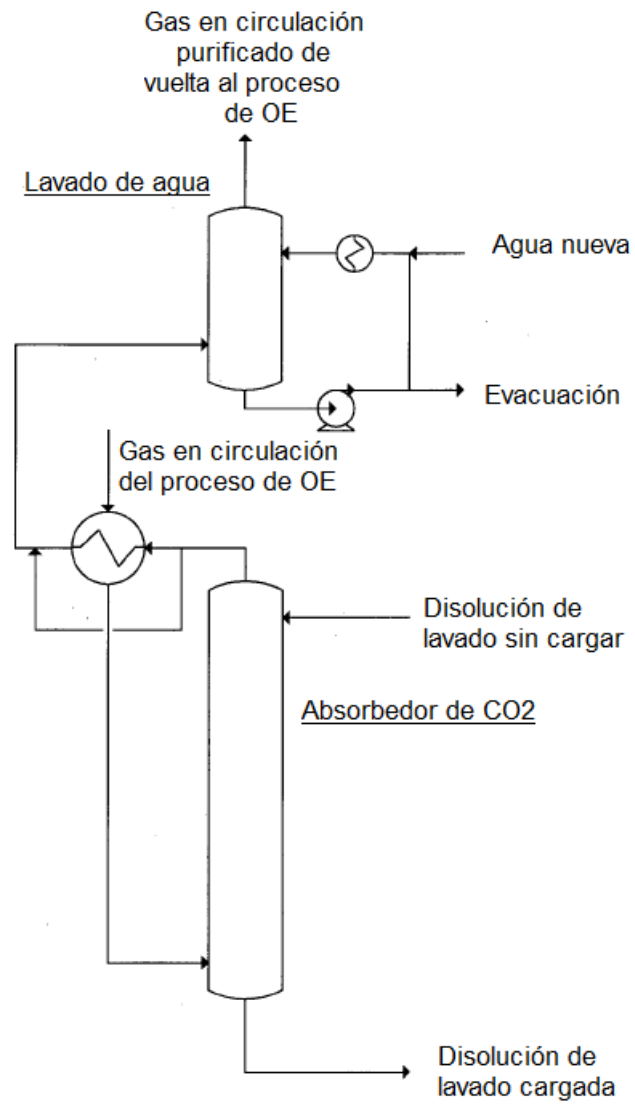


Figura 3

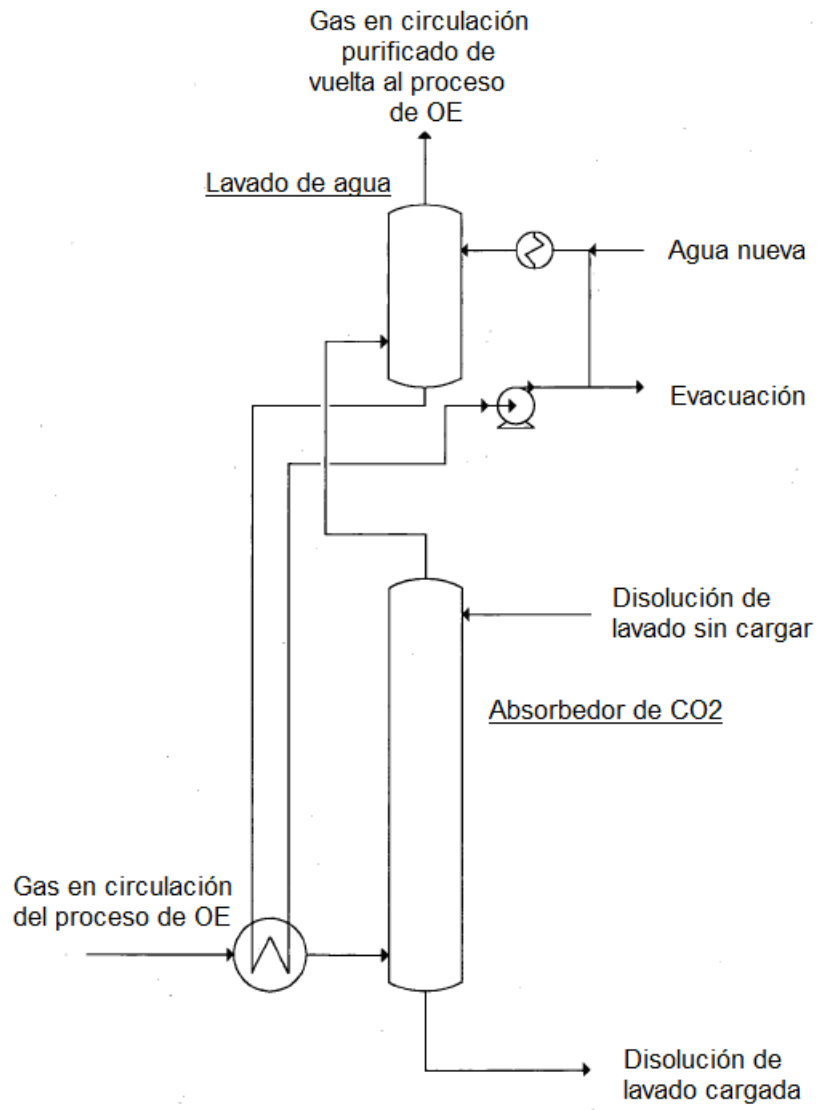


Figura 4

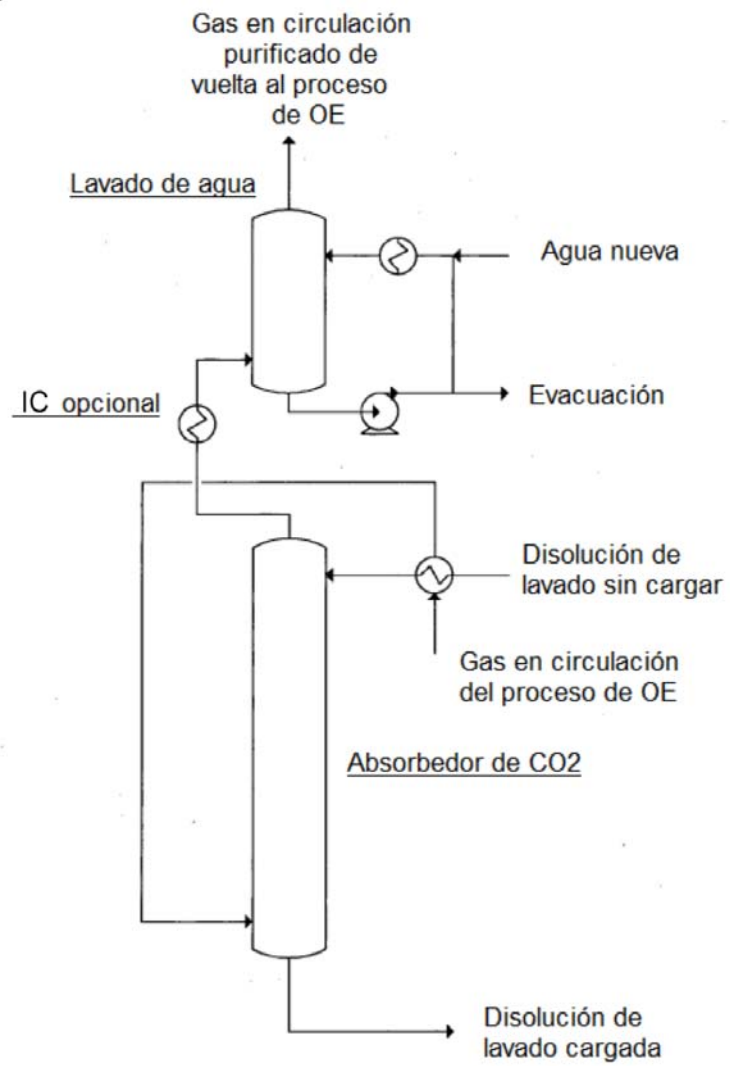


Figura 5

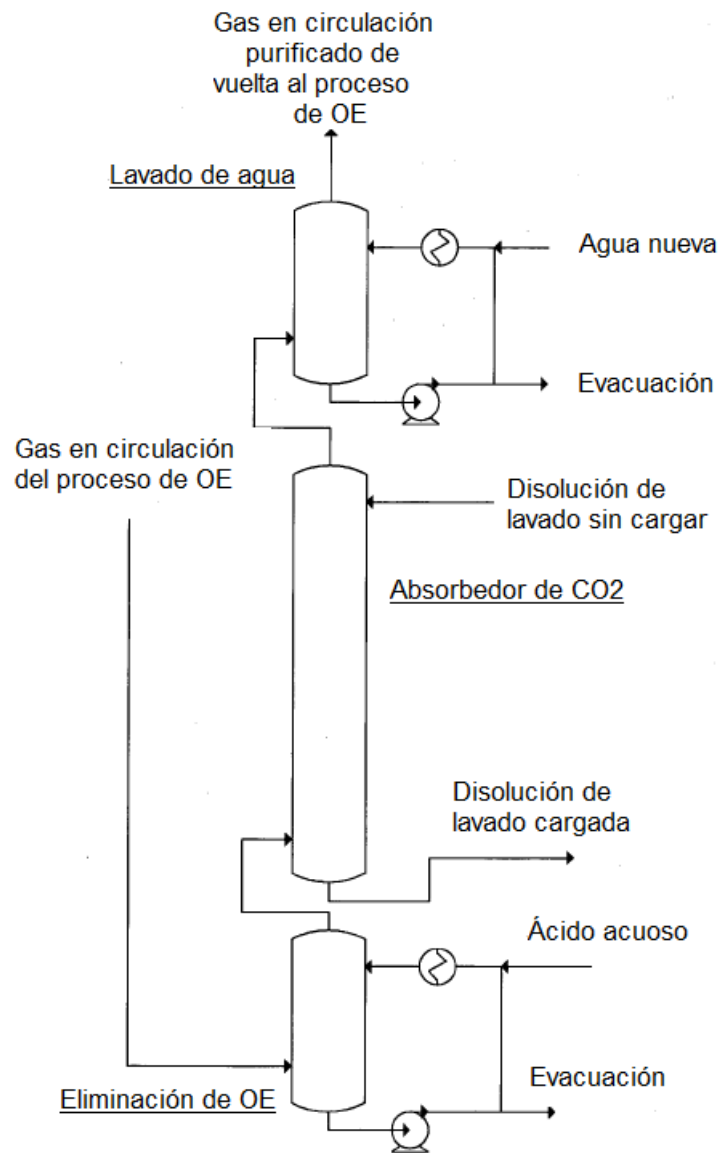


Figura 6

