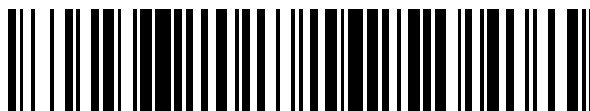


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 144**

51 Int. Cl.:

B01D 53/14 (2006.01)

B01D 53/62 (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 09769120 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2015 EP 2300127**

54 Título: **Absorbente y procedimiento para la eliminación de gases ácidos de corrientes de fluido, en particular de gases de humo**

30 Prioridad:

23.06.2008 EP 08158767

24.04.2009 EP 09158707

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

16.07.2015

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:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 541 144 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

Absorbente y procedimiento para la eliminación de gases ácidos de corrientes de fluido, en particular de gases de humo

- 5 La presente invención se refiere a un absorbente para gases ácidos que contienen una oligoamina (A) y una alcanolamina primaria o secundaria (B), en el que la relación en peso de oligoamina (A) con respecto a alcanolamina primaria o secundaria (B) asciende a de 0,2 a 4. Además la presente invención se refiere a un procedimiento para la eliminación de gases ácidos de una corriente de gas mediante la puesta en contacto de la corriente de gas a una presión de 0,05 a 10 MPa abs. con una solución acuosa atemperada a una temperatura de 20 a 80 °C del absorbente mencionado.
- 10 La eliminación de gases ácidos, tal como por ejemplo CO₂, H₂S, SO₂, COS, CS₂, HCN o mercaptanos, de corrientes de fluido, tal como gas natural, gas de refinería, gas de síntesis, es importante por diferentes motivos. El dióxido de carbono debe eliminarse por ejemplo del gas natural, dado que una alta concentración de dióxido de carbono reduce el poder calorífico del gas. Además el dióxido de carbono junto con humedad, que se arrastra en las corrientes de fluido con frecuencia, lleva a la corrosión en conducciones y grifería. Además, también el contenido en compuestos de azufre en el gas natural puede reducirse mediante medidas de tratamiento adecuadas, puesto que también los compuestos de azufre, en el agua arrastrada con frecuencia por el gas natural, forman ácidos, que actúan de forma corrosiva. Para el transporte del gas natural en una tubería deben mantenerse por lo tanto valores límite predeterminados de las impurezas que contienen azufre. Además numerosos compuestos de azufre ya en bajas concentraciones son malolientes, sobre todo dióxido de azufre, tóxicos.
- 15 La eliminación de dióxido de carbono de gases de escape de combustión o gases de humo es deseable en particular para disminuir la emisión de dióxido de carbono, que se considera la causa principal para el denominado efecto invernadero. Los gases de humo presentan por regla general una presión parcial de dióxido de carbono de 10 a 500 hPa. Habitualmente, éstos se producen a una presión próxima a la presión atmosférica. Para conseguir una eliminación eficaz de dióxido de carbono, el absorbente debe presentar una alta afinidad con dióxido de carbono.
- 20 Por otro lado, la alta afinidad con dióxido de carbono debido a que durante la regeneración del absorbente el dióxido de carbono por regla general no se expulsa por completo y el absorbente regenerado presenta una carga residual de dióxido de carbono. Como capacidad de circulación se encuentra disponible sólo la diferencia entre la capacidad de carga máxima del absorbente y de la carga residual del absorbente regenerado.
- 25 Un absorbente especialmente probado en la práctica para la eliminación de gases ácidos a partir de por ejemplo gas de síntesis, gas natural o biogas se describe en el documento US 4.336.233. A este respecto se trata de una solución acuosa de metildietanolamina (MDEA) y piperazina como activador para aumentar la velocidad de absorción. El absorbente descrito contiene de 1,5 a 4,5 mol/l de metildietanolamina y de 0,05 a 0,8 mol/l de piperazina.
- 30 El documento EP-A 0 879 631 describe un procedimiento para la eliminación de dióxido de carbono de un gas de combustión mediante la puesta en contacto del gas de combustión a presión atmosférica con una solución acuosa de amina. La solución de amina contiene una amina secundaria y una amina terciaria, en cada caso en una concentración del 10 al 45 % en peso.
- 35 El documento US 6.165.433 se refiere a la eliminación de dióxido de carbono de una corriente de gas, cuya presión parcial de dióxido de carbono asciende a 10 psia (689 hPa) o menos, con el uso de un absorbente, que contiene agua, del 5 al 35 % en peso de una amina rápida y del 5 al 50 % en peso de una amina lenta. Aminas rápidas son monoetanolamina, dietanolamina, piperazina y diisopropanolamina. Aminas lentas son metildietanolamina, trietanolamina, y aminas con impedimento estérico tal como 2-amino-2-metil-1-propanol.
- 40 El documento WO 2005/087,350 da a conocer un procedimiento para la eliminación de dióxido de carbono de gases de humo con un absorbente líquido, que comprende una amina alifática terciaria y un activador tal como 3-metilaminopropilamina. La amina alifática terciaria presentará una entalpía de reacción $\Delta_R H$ de la reacción de protonación que es mayor que la de metildietanolamina. El absorbente contiene del 20 al 60 % en peso de amina alifática terciaria y del 1 al 10 % en peso de activador.
- 45 Con frecuencia se usan alcanolaminas para la eliminación de dióxido de carbono de gases de humo.
- 50 El documento WO 02/007.862 describe un procedimiento y un absorbente para la eliminación a partir de gases ácidos de una corriente de fluido. El absorbente contiene una alcanolamina alifática terciaria y un activador tal como 3-metilaminopropilamina. No se menciona el tratamiento de corrientes de fluido con bajas presiones parciales de dióxido de carbono.
- 55 El documento WO 2007/144.372 describe un procedimiento para la eliminación de dióxido de carbono a partir de gases de humo mediante la puesta en contacto con una solución acuosa de una alcanolamina alifática terciaria y de una N-alquil-diamina especificada en detalle. Como alcanolaminas alifáticas terciarias preferidas se mencionan metildietanolamina, metildiisopropanolamina y butil-dietanolamina. Como activador preferido se menciona en particular 3-metilaminopropilamina.

En particular, en procedimientos a escala industrial para la eliminación de dióxido de carbono a partir de gases de humo se usan preferentemente monoetanolamina (MEA) como absorbente. De este modo, por ejemplo Satish Reddy et al. De Fluoro Corporation en un resumen de la Second National Conference on Carbon Sequestration del National Energy Technology Laboratory / Department of Energy, Alexandria, VA, EE.UU., organizada del 5 al 8 de mayo de 2003, con el título "Fluoro's Econamine FG PlusSM Technology - An enhanced ami-ne-based CO₂ capture process" describen la eliminación de dióxido de carbono a partir de gases de humo con un absorbente que contiene monoetanolamina y un inhibidor oculto. Éste último suprime la degeneración de monoetanolamina mediante la presencia de oxígeno y protege a la instalación al mismo tiempo de la corrosión. Este procedimiento se usaba en el momento de la publicación ya en 23 instalaciones que funcionan comercialmente.

Las tecnologías a base de monoetanolamina se caracterizan por una alta reactividad entre la amina y dióxido de carbono. La alta reactividad va acompañada en cambio de manera desventajosa de una alta entalpía de absorción y una alta demanda de energía para la regeneración. Otras alcanolaminas tal como por ejemplo dietanolamina o metildietanolamina, que presentan una menor demanda de energía para la regeneración, son adecuadas sólo relativamente, debido a su cinética de reacción más lenta entre dióxido de carbono y amina para este objetivo de separación.

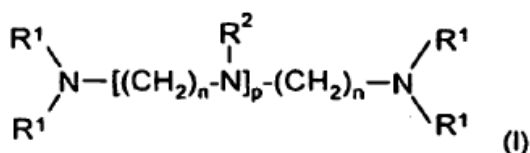
El documento WO 99/004.885 enseña la eliminación de gases ácidos de una corriente de gas mediante la puesta en contacto con una solución acuosa de una oligoamina especificada en detalle con una concentración del 20 al 60 % en peso, que contiene preferentemente un compuesto de metal alcalino o una monoamina o diamina alifática o cicloalifática como activador. Como activadores se mencionan principalmente hidróxido de sodio, hidrogenocarbonato de sodio, trietilendiamina, dicitclohexilamina, N-etil-ciclohexilamina y N,N-dimetil-ciclohexilamina. En el uso de hidróxido de sodio e hidrogenocarbonato de sodio como activador es desventajosa la demanda de energía claramente elevada durante la regeneración. En el uso de trietilendiamina es desventajosa su lenta cinética de reacción, que conlleva un tiempo de permanencia más largo o una mayor superficie de intercambio durante la absorción. En el uso de dicitclohexilamina, N-etilciclohexilamina y N,N-dimetil-ciclohexilamina es desventajosa su limitada miscibilidad con agua, que limita la flexibilidad en la adaptación del contenido en activador.

El documento WO 02/09849 da a conocer un procedimiento para la obtención de dióxido de carbono a partir de gases de humo mediante absorción del dióxido de carbono en una solución acuosa de una alcanolamina y de un activador y posterior desorción del dióxido de carbono.

Era objetivo de la presente invención encontrar un absorbente para gases ácidos y un procedimiento para la eliminación de gases ácidos a partir de corrientes de fluido, que no presente o sólo en medida reducida las desventajas mencionadas del estado de la técnica y que permita en particular con respecto a los procedimientos conocidos, con el uso de monoetanolamina, una mayor capacidad de circulación y una menor necesidad de regeneración y que tenga, al mismo tiempo, una cinética de reacción suficientemente rápida entre dióxido de carbono y la amina.

Por consiguiente se encontró un absorbente para gases ácidos, que contiene

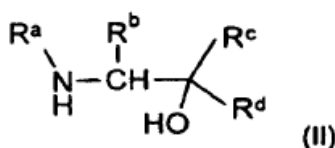
(A) una oligoamina de fórmula general (I)



en la que

R¹ es igual a alquilo C₁ a C₃,
R² es igual a hidrógeno o alquilo C₁ a C₃,
n es igual a 2 a 6, y
p es igual a 1 a 3; y

(B) una alcanolamina primaria o secundaria de fórmula general (II)



en la que

R^a es igual a hidrógeno, alquilo C_1 a C_3 , $-CH_2CH_2OH$ o $-(CH_2)_mNH_2$ con m igual a 1 a 3,
 R^b es igual a hidrógeno o alquilo C_1 a C_3 ,
 R^c es igual a hidrógeno o alquilo C_1 a C_3 , y
 R^d es igual a hidrógeno, alquilo C_1 a C_3 , $-CH_2OH$ o $-CH_2NH_2$,

5 ascendiendo la relación en peso de oligoamina (A) con respecto a alcanolamina primaria o secundaria (B)

$m[\text{oligoamina (A)}] / m[\text{alcanolamina (B)}]$

a de 0,2 a 4.

10 Se prefiere una oligoamina (A) de fórmula general (I), en la que R^1 es igual a metilo, R^2 es igual a hidrógeno o metilo, n es igual a 2 o 3, y p es igual a 1. Se prefiere especialmente bis(3-dimetilamino-propil)-amina (R^1 es igual a metilo, R^2 es igual a hidrógeno, n es igual a 3 y p es igual a 1).

Se prefiere una alcanolamina primaria o secundaria (B) de fórmula general (II), en la que R^a es igual a hidrógeno, metilo, etilo, $-CH_2CH_2OH$, $-CH_2NH_2$ o $-CH_2CH_2NH_2$, R^b es igual a hidrógeno o metilo, R^c es igual a hidrógeno o metilo, y R^d es igual a hidrógeno, metilo o $-CH_2OH$.

15 Como alcanolaminas (B) primarias o secundarias especialmente preferidas se mencionan 1-amino-2-metil-2-propanol, 3-metilamino-1,2-propandiol, 1-amino-2,3-propandiol, isopropanolamina, 2-amino-1-propanol, etiletanolamina, 1,3-diamino-2-propanol, aminoetiletanolamina, dietanolamina y monoetanolamina. Se prefiere muy especialmente monoetanolamina (R^a a R^d es igual a hidrógeno).

La relación en peso de oligoamina (A) con respecto a alcanolamina primaria o secundaria (B)

$m[\text{oligoamina (A)}] / m[\text{alcanolamina (B)}]$

20 asciende en el absorbente de acuerdo con la invención a de 0,2 a 4 y preferentemente de 0,3 a 2.

Con respecto a la cantidad total del absorbente, la concentración de oligoamina (A) más alcanolamina primaria o secundaria (B) asciende de manera especialmente ventajosa a del 10 al 60 % en peso y en particular del 20 al 50 % en peso.

25 La concentración de oligoamina (A) con respecto a la cantidad total del absorbente asciende preferentemente a del 1 al 20 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 al 18 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 10 al 18 % en peso.

De manera especialmente ventajosa, el absorbente contiene además agua, ascendiendo la relación en peso de la suma de oligoamina (A) más alcanolamina primaria o secundaria (B) con respecto a agua

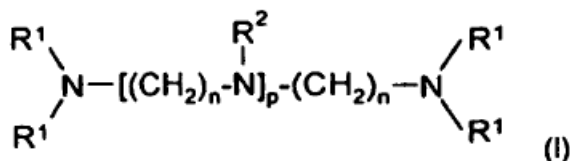
$\{m[\text{oligoamina (A)}] + m[\text{alcanolamina (B)}]\} / m[\text{agua}]$

30 preferentemente a de 0,11 a 1,5 y de manera especialmente preferente de 0,25 a 1.

35 El absorbente puede contener además también adicionalmente disolventes físicos. Por un disolvente físico se entiende un disolvente que sólo produce una interacción relativamente débil con el gas ácido. Ejemplos de absorbentes físicos adecuados y habituales en la práctica son por ejemplo ciclotetrametilensulfona (sulfolano) y sus derivados, amidas de ácido alifáticas (por ejemplo acetilmorfolina, N-formilmorfolina), pirrolidonas N-alquiladas y piperidonas (por ejemplo N-metilpirrolidona), carbonato de propileno, metanol o dialquil éteres de polietilenglicoles.

Así mismo se descubrió un procedimiento para la eliminación de gases ácidos de una corriente de gas mediante la puesta en contacto de la corriente de gas a una presión de 0,05 a 10 MPa abs. con un absorbente líquido atemperado a una temperatura de 20 a 80 °C, que se caracteriza porque como absorbente líquido se usa un absorbente, que contiene

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

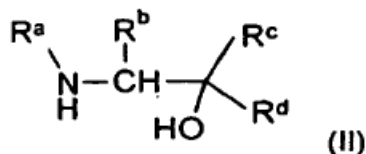


en la que

R^1 es igual a alquilo C_1 a C_3 ,
 R^2 es igual a hidrógeno o alquilo C_1 a C_3 ,

n es igual a 2 a 6, y
p es igual a 1 a 3;

(B) una alcanolamina primaria o secundaria de fórmula general (II)



5 en la que

R^a es igual a hidrógeno, alquilo C_1 a C_3 , $-CH_2CH_2OH$ o $-(CH_2)_mNH_2$ con m igual a 1 a 3,
 R^b es igual a hidrógeno o alquilo C_1 a C_3 ,
 R^c es igual a hidrógeno o alquilo C_1 a C_3 , y
 R^d es igual a hidrógeno, alquilo C_1 a C_3 , $-CH_2OH$ o $-CH_2NH_2$, y (C) agua,

10 ascendiendo la relación en peso de oligoamina (A) con respecto a alcanolamina primaria o secundaria (B)

$$m[\text{oligoamina (A)}] / m[\text{alcanolamina (B)}]$$

a de 0,2 a 4 y la relación en peso de la suma de oligoamina (A) más alcanolamina primaria o secundaria (B) con respecto a agua

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

15 a de 0,11 a 1,5.

Preferentemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención se usan los absorbentes preferidos mencionados en la descripción del absorbente.

La absorción del gas ácido tiene lugar a este respecto mediante la puesta en contacto de la corriente de gas que va a regenerarse con el absorbente líquido en un dispositivo adecuado. Los dispositivos adecuados comprenden al menos una columna de lavado, que puede estar configurada por ejemplo como columna de relleno, de empaquetamiento o de platos, y/u otros absorbedores tal como por ejemplo un contactor de membrana, un lavador de flujo radial, un lavador de chorro, un lavador Venturi o un lavador de pulverización de rotación. El tratamiento de la corriente de gas con el absorbente tiene lugar sin embargo preferentemente en una columna de lavado. Ésta se acciona de manera especialmente ventajosa en contracorriente. La corriente de gas se alimenta a este respecto en general en la zona inferior y el absorbente en la zona superior de la columna.

La puesta en contacto tiene lugar en el procedimiento de acuerdo con la invención a una presión de 0,05 a 10 MPa abs.

El absorbente líquido está atemperado a este respecto a una temperatura de 20 a 80 °C, preferentemente con respecto al límite inferior a una temperatura superior o igual a 30 °C y con respecto al límite superior a una temperatura inferior o igual a 60 °C. El gas tiene a la entrada en el dispositivo de separación en general una temperatura de 20 a 80 °C, preferentemente de 30 a 60 °C.

En una forma de realización ventajosa la eliminación del gas ácido se lleva a cabo en una columna de lavado que funciona en contracorriente, en la que en el interior se forma una fase líquida discontinua, en presencia de carbón activado presente en el interior de la columna de lavado. La columna de lavado que va a usarse contiene además los accesorios usados habitualmente tal como, por ejemplo, materiales de relleno o empaquetamientos. El carbón activado presenta preferentemente un contenido en carbono superior al 90 % en peso y una superficie BET de 300 a 2000 m²/g. Su concentración asciende en general a de 1 a 2000 g carbón activado por m³ de volumen de la columna de lavado. El carbón activado puede alimentarse de distintas formas. En una forma de realización preferida se suspende en el absorbente líquido. En este caso su tamaño de partícula se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,1 a 1000 µm, de manera especialmente preferente de 0,1 a 50 µm. Con respecto al absorbente líquido, la concentración del carbón activado suspendido asciende preferentemente a de 0,01 a 20 kg por m³, de manera especialmente preferente de 1 a 10 kg por m³. En otra forma de realización preferida se aplica de forma fija espacialmente dentro de la columna de lavado. En este caso el carbón activado se encuentra por ejemplo en bolsas permeables a líquidos y a gases colocadas de forma fija (por ejemplo en forma de pelets de carbón activado) o en materiales de relleno o empaquetamientos recubiertos con carbón activado fijados en la columna de lavado. Con respecto al volumen de la columna de lavado, la concentración del carbón activado fijado asciende preferentemente a de 1 g a 2 kg por m³, de manera especialmente preferente de 100 g a 1 kg por m³. Mediante la presencia de carbón activado se aumenta la velocidad de absorción del absorbente líquido, lo que lleva a una realización de

procedimiento aún más efectiva. Otros detalles con respecto al uso de carbón activado en la absorción de gases ácidos en absorbentes alcalinos acuosos se describen en el documento de prioridad europeo con el número de referencia EP-Az. 09 154 427.0.

- 5 A partir del absorbente cargado con el gas ácido puede liberarse el gas ácido en una etapa de regeneración, obteniéndose un absorbente regenerado. En la etapa de regeneración se reduce la carga del absorbente y el absorbente regenerado obtenido se recircula preferentemente a continuación a la etapa de absorción.

- 10 En general el absorbente cargado se regenera mediante calentamiento (por ejemplo hasta de 70 a 110 °C) mediante descompresión y/o mediante extracción con un fluido inerte, o una combinación de dos o la totalidad de las tres medidas mencionadas. Por un fluido inerte se entiende un gas que ni reacciona químicamente con el absorbente ni con el gas ácido y tampoco se disuelve o como máximo se disuelve de manera insignificante en el absorbente. Como fluidos inertes adecuados se mencionan por ejemplo nitrógeno, vapor de agua o aire.

- 15 Por regla general, se calienta el absorbente cargado para la regeneración y se separa el gas ácido liberado por ejemplo en una columna de desorción. Antes de que se introduzca de nuevo el absorbente regenerado en el absorbedor, se enfría hasta una temperatura de absorción adecuada. Para aprovechar la energía contenida en el absorbente regenerado caliente, se prefiere precalentar el absorbente cargado del absorbedor mediante intercambio de calor con el absorbente regenerado caliente. Mediante el intercambio de calor se lleva el absorbente cargado hasta una temperatura más alta, de modo que en la etapa de regeneración es necesario un menor uso de energía. Mediante el intercambio de calor puede tener lugar opcionalmente también ya una regeneración parcial del absorbente cargado con la liberación de gas ácido. La corriente de fase mixta gas-líquido obtenida se conduce en este caso entonces en un recipiente de separación de fases, de la que se extrae el gas ácido. La fase líquida se conduce para la regeneración completa del absorbente hasta la columna de desorción.

- 20 Como corrientes de gas, de las que han de eliminarse los gases ácidos, pueden usarse en principio todas las corrientes de gas que contienen oxígeno y libres de oxígeno, naturales y sintéticas, tal como por ejemplo gas natural, gases de refinería, gases de síntesis, biogases o gases de humo. El procedimiento de acuerdo con la invención tiene lugar en el caso del uso de gases naturales preferentemente a una presión de 3 a 10 MPa abs., en el caso del uso de gases de refinería preferentemente a una presión de 0,05 a 10 MPa abs., en el caso del uso de gases de síntesis preferentemente a una presión de 1,5 a 6 MPa abs. y en el caso del uso de biogases o gases de humo preferentemente a una presión de 0,05 a 0,5 MPa abs.

- 25 Se prefiere muy especialmente en el procedimiento de acuerdo con la invención la eliminación de dióxido de carbono de corrientes de gas que contienen oxígeno. Éstos contienen preferentemente del 0,1 al 21 % en volumen de oxígeno. Como corrientes de gas que contienen oxígeno, preferidas, se mencionan en particular

- gases de combustión o gases de humo (*flue gas*), que se obtienen mediante la combustión de sustancias orgánicas;
- gases del compostaje o del almacenamiento de sustancias orgánicas, inclusive sustancias de desecho orgánicas; y
- gases de la descomposición bacteriana de sustancias orgánicas.

- 30 Como gases ácidos se entienden compuestos que se encuentran en forma gaseosa en la corriente de gas que va a regenerarse en las presentes condiciones y en solución acuosa presentan un valor de pH de < 7. Gases ácidos típicos son por ejemplo dióxido de carbono (CO₂), sulfuro de hidrógeno (H₂S), dióxido de azufre (SO₂), oxisulfuro de carbono (COS), disulfuro de carbono (CS₂), cianuro de hidrógeno (HCN) y mercaptanos (RSH). Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se eliminan preferentemente dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno y de manera especialmente preferente dióxido de carbono. De este modo, la concentración de dióxido de carbono asciende en la corriente de gas preferentemente usada preferentemente del 0,1 al 50 % en volumen.

- 35 En general las corrientes de gas preferidas contienen menos de 100 mg/Nm³ de dióxido de azufre y preferentemente menos de 50 mg/Nm³ de dióxido de azufre. Así mismo, las corrientes de gas preferidas contienen en general menos de 100 mg/Nm³ de óxidos de nitrógeno y preferentemente menos de 50 mg/Nm³ de óxidos de nitrógeno.

- 40 A continuación se describe a modo de ejemplo y sin actuar de manera limitativa, un posible modo de proceder en la eliminación de dióxido de carbono de gases de humo con la aplicación del procedimiento de acuerdo con la invención. Antes de la absorción de acuerdo con la invención del dióxido de carbono se somete el gas de humo preferentemente en primer lugar a un lavado con un líquido acuoso, en particular con agua, para enfriar y humedecer (hinchar) el gas de humo. Durante este lavado pueden eliminarse también polvos o impurezas gaseosas tal como dióxido de azufre.

- 45 A continuación se suministra el gas de humo tratado previamente de la verdadera eliminación de dióxido de carbono. La Figura 1 muestra para ello una representación esquemática de una instalación adecuada para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención. En ella significan:

- 50 1 = gas de humo
2 = gas de humo empobrecido en dióxido de carbono

- 3 = dióxido de carbono separado
 A = columna de absorción
 B = lavado de agua
 C = absorción
 5 D = refrigerante
 E = refrigerante
 F = bomba
 G = bomba
 H = columna de desorción
 10 I = intercambiador de calor
 J = evaporador (*reboiler*)
 K = condensador

De acuerdo con la Figura 1 se conduce gas de humo 1 a la parte inferior de la columna de absorción A y se pone en contacto en contracorriente con el absorbente. El gas de humo empobrecido en dióxido de carbono se lava en la parte superior de la columna de absorción también con agua y se conduce a través de la cabeza como corriente 2 de la columna. El absorbente cargado con dióxido de carbono se extrae en la base de la columna de absorción A y se conduce a través de la bomba G y el intercambiador de calor I a la columna de desorción H. En la parte inferior de la columna de desorción se calienta el absorbente cargado a través del evaporador J. Mediante el aumento de temperatura una parte del dióxido de carbono absorbido se convierte de nuevo en la fase gaseosa. Esta se evacua en la cabeza de la columna de desorción H y se enfría en el condensador K. El absorbente condensado se recircula de nuevo a través de la cabeza. El dióxido de carbono gaseoso se extrae como corriente 3. El absorbente regenerado se recircula a través de la bomba F y el refrigerante E de nuevo a la columna de absorción A.

El absorbente de acuerdo con la invención muestra sorprendentemente propiedades muy equilibradas con respecto a la tasa de absorción, que sorprendentemente es muy alta, y con respecto a la demanda de energía para la regeneración, que es sorprendentemente muy baja. Por lo tanto, debido a la alta tasa de absorción es posible el uso de una columna de absorción más pequeña, dado que es absolutamente suficiente una menor superficie de intercambio o un tiempo de permanencia más corto. Así mismo, también el evaporador (*reboiler*) para la columna de desorción puede diseñarse más pequeño, dado que se necesita menos energía para la regeneración del absorbente. Mediante la alta tasa de absorción puede conseguirse mediante el absorbente de acuerdo con la invención también una alta capacidad de circulación.

Ejemplos

Ejemplo 1: Capacidad de circulación relativa y demanda de cantidad de vapor relativa para la regeneración en absorbentes de acuerdo con la invención y no de acuerdo con la invención

Para la determinación de la capacidad de circulación de dióxido de carbono y de la demanda de regeneración se llevaron a cabo ensayos de laboratorio con distintos absorbentes cargados con dióxido de carbono. Como base de comparación sirve el 30 % en peso de monoetanolamina (MEA) en agua. Los absorbentes de acuerdo con la invención contenían del 7,5 al 20 % en peso de bis(3-dimetilamino-propil)-amina (BisDMAPA) y del 15 al 37,5 % en peso de monoetanolamina (MEA).

Para la determinación de la capacidad de circulación relativa y de la valoración de la demanda de cantidad de vapor relativa para la regeneración del absorbente se determinaron las cargas de equilibrio de dióxido de carbono en el absorbente en función de la presión parcial de dióxido de carbono a 40 °C (para la cola de absorbedor) y 120 °C (para la cola de desorbedor). Estas mediciones se llevan a cabo para todos los sistemas expuestos en la Tabla 1. Para la determinación de la carga de equilibrio se usó un recipiente de presión de vidrio con un volumen de aproximadamente 100 cm³. En éste se dispuso previamente una cantidad definida del absorbente, que evacuó el recipiente, y a temperatura constante se dosificó dióxido de carbono de forma escalonada por encima de un volumen de gas definido. La cantidad de dióxido de carbono disuelta en la fase líquida se calculó teniendo en cuenta la corrección de espacio de gas mediante la fase gaseosa que queda por encima.

Para las valoraciones de la capacidad de circulación del absorbente se realizaron las siguientes suposiciones:

1. El absorbedor se somete a una presión total de un bar (0,1 MPa) con un gas de humo que contiene dióxido de carbono con una presión parcial de dióxido de carbono de 130 hPa (corresponde a aproximadamente el 13 % en volumen de dióxido de carbono en el gas de humo a presión atmosférica).
2. En la cola de absorbedor reina una temperatura de 40 °C.
3. Durante la regeneración reina en cola de desorbedor una temperatura de 120 °C.
4. En la cola de absorbedor se consigue un estado de equilibrio. La presión parcial de equilibrio de dióxido de carbono es por lo tanto igual a la presión parcial de *feedgas* de 130 hPa.
5. Durante la desorción reina presión parcial de dióxido de carbono de 100 hPa en la cola de desorbedor.
6. Durante la desorción se consigue un estado de equilibrio.

La capacidad del absorbente se determinó a partir de la carga (en Nm^3 de dióxido de carbono / t de absorbente) en la intersección de la curva de equilibrio a 40 °C con la línea de la presión parcial de dióxido de carbono de *feedgas* de 13 kPa (solución cargada en la cola de absorbedor en equilibrio) y a partir de la carga en la intersección de la curva de equilibrio a 120 °C con la línea de la presión parcial constante de 100 hPa (solución regenerada en la cola de desorbedor en equilibrio). La diferencia de las dos cargas es la capacidad de circulación del disolvente respectivo. Una gran capacidad significa que debe hacerse circular en el circuito menos disolvente y por lo tanto los aparatos, tal como por ejemplo bombas, intercambiador de calor pero también conducciones de tubo, pueden dimensionarse más pequeños. Además, la cantidad de circulación influye también en la energía necesaria para la regeneración.

Una medida adicional para las propiedades de aplicación de un absorbente es el aumento de las rectas de trabajo en el diagrama de McCabe-Thiele del desorbedor. Para las relaciones en la cola del desorbedor, la recta de trabajo se encuentra por regla general muy cerca de la línea de equilibrio, de modo que la pendiente de la curva de equilibrio puede igualarse aproximadamente a la pendiente de las rectas de trabajo. En caso de carga de líquido constante, para la regeneración de un absorbente con una gran pendiente de la curva de equilibrio, es necesaria una menor cantidad de vapor extraído. La demanda de energía para la generación del vapor extraído contribuye esencialmente a la demanda de energía total del proceso de absorción de dióxido de carbono.

Convenientemente se indica el inverso de la pendiente, dado que éste es directamente proporcional a la cantidad de vapor necesaria por kilogramo de absorbente. Se divide el inverso entre la capacidad del absorbente, así se obtiene un valor de comparación, que permite directamente una predicción relativa sobre la cantidad de vapor necesaria por cantidad de dióxido de carbono absorbida.

En la Tabla 1 están representados para los distintos absorbentes los valores de la capacidad de circulación relativa y de la demanda de cantidad de vapor relativa normalizado con respecto a MEA. En comparación con el 30 % en peso de MEA, la capacidad de circulación relativa aumenta en el caso del uso del 7,5 % en peso de BisDMAPE + 22,5 % en peso de MEA hasta el 103 % y en el caso del uso del 15 % en peso de BisDMAPE + 15 % en peso de MEA hasta el 107 %. La demanda de cantidad de vapor relativa disminuye en esta serie significativamente por encima del 87 % hasta el 72 %. De este modo, el uso del 15 % en peso de BisDMAPE + 15 % en peso de MEA para la regeneración del absorbente requiere sólo el 72 % de la cantidad de vapor del 30 % en peso de MEA, lo que representa en la aplicación a escala industrial un enorme potencial de ahorro.

Ejemplo 2: Tasas de absorción relativas en absorbentes de acuerdo con la invención y no de acuerdo con la invención

Para la determinación de la velocidad de transporte de materia del dióxido de carbono a partir de la corriente de gas hasta el absorbente se llevaron a cabo mediciones en una celda de agitador doble. La velocidad de transporte de materia se compone en el caso de una absorción de reactivo tanto del transporte de materia físico como de la cinética de reacción entre el absorbente y el dióxido de carbono. Estos dos parámetros de influencia pueden medirse en la celda de agitador doble como parámetros de resumen. Como bases de comparación sirvieron el 31,2 % en peso de monoetanolamina (MEA) en agua así como el 30 % en peso de bis(3-dimetilamino-propil)-amina (BisDMAPE) en agua. Los absorbentes de acuerdo con la invención contenían del 10 al 20 % en peso de BisDMAPE y del 15 al 39 % en peso de MEA.

La Figura 2 muestra una representación esquemática de la celda de agitador doble con los siguientes elementos:

- A = depósito de almacenamiento de dióxido de carbono
- B = celda de agitador doble
- C = termostatación
- D = válvula dosificadora
- E = medidor de presión

La celda de agitador doble tenía un diámetro interior de 85 mm y un volumen de 509 ml. La celda se termostató durante los ensayos a 50 °C. Para el mezclado de la fase gaseosa y la fase líquida se equipó la celda de acuerdo con la representación esquemática con dos agitadores. Desde el principio del ensayo se evacuó la celda de agitador doble. Un volumen definido del absorbente desgasificado se transportó a la celda de agitador doble y se termostató a 50 °C. Durante el calentamiento del absorbente no cargado se encendieron ya los agitadores. La velocidad de giro de agitador se seleccionó de modo que se formó una interfase entre la fase líquida y la fase gaseosa. Ha de evitarse una formación de ondas en la interfase, dado que con ello no existiría ninguna interfase definida. Después de alcanzarse la temperatura de ensayo deseada, se introdujo a través de una válvula de regulación dióxido de carbono en el reactor. La corriente volumétrica se reguló de modo que en la celda de agitador doble durante el ensayo reinaba una presión constante de 50 hPa abs. (correspondiente a la presión parcial de dióxido de carbono). Con una duración de ensayo creciente disminuyó la corriente volumétrica de dióxido de carbono, dado que el absorbente se saturó con el tiempo y por lo tanto disminuyó la tasa de absorción. La corriente volumétrica de dióxido de carbono, que circulaba en la celda de agitador doble, se registró a lo largo de la duración de ensayo total. El final del ensayo se consiguió en cuanto ya no circulaba nada de dióxido de carbono hacia la celda de agitador doble. El absorbente se encontraba al final de ensayo prácticamente en estado de equilibrio.

Para la evaluación de los ensayos se determinó la tasa de absorción en mol de CO_2 / (m^3 de absorbente $\cdot$ min) en función de la carga del absorbente. La tasa de absorción se calculó a partir de la corriente volumétrica registrada de dióxido de carbono y el volumen introducido de absorbente. La carga se determinó a partir de la cantidad acumulada de dióxido de carbono, que se suministró a la celda de agitador doble, y la masa introducida de absorbente.

- 5 En la Tabla 2 están representadas las tasas de absorción relativas de distintos absorbentes con una carga con 10 y 20 Nm^3 de CO_2 / t normalizado con respecto a BisDMAPA.

10 En comparación con el 30 % en peso de BisDMAPA, la tasa de absorción relativa con una carga 10 Nm^3 de CO_2 por t de absorbente en el caso del uso del 15 % en peso de BisDMAPA + 15 % en peso de MEA aumentó hasta el 246 % y en el caso del uso de 10 % en peso de BisDMAPA + 20 % en peso de MEA hasta el 289 %. Con una carga de 20 Nm^3 de CO_2 por t de absorbente, la tasa de absorción relativa en las mezclas de amina mencionadas aumenta por encima del 332 % hasta el 408 %. La tasa de absorción de dióxido de carbono en la mezcla de BisDMAPA/MEA es por lo tanto hasta cuatro veces mayor que en el caso del uso de BisDMAPA pura en igual concentración total del 30 % en peso de amina en solución acuosa.

15 Por consiguiente, la solución acuosa del 31,2 % en peso de MEA muestra las tasas de absorción relativas más altas del 378 % en el caso de una carga de 10 Nm^3 de CO_2 por t de absorbente y del 541 % en el caso de una carga de 20 Nm^3 de CO_2 por t de absorbente. En este caso ha de tenerse en cuenta sin embargo que de acuerdo con el Ejemplo 1 el uso de una solución de MEA pura en agua con respecto a una mezcla de BisDMAPA/MEA presenta una demanda de energía esencialmente superior (cantidad de vapor) para la regeneración.

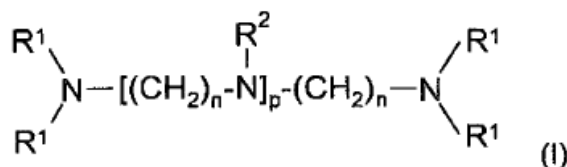
20 De este modo, si bien una solución acuosa de MEA presentaría una tasa de absorción muy alta, en cambio así mismo también una demanda de energía muy alta durante la regeneración. A la inversa, una solución acuosa de BisDMAPA sólo presentaría una tasa de absorción insuficientemente baja, lo que en una conversión técnica requeriría una columna de absorbedor esencialmente más grande. Los Ejemplos 1 y 2 prueban que mediante el uso de una mezcla correspondiente se obtiene sorprendentemente un absorbente muy equilibrado, que presenta tanto una alta tasa de absorción como también requiere una demanda de energía muy baja para la regeneración.

25 Además, en los ensayos se sometió a ensayo también el efecto mediante la adición de carbón activado. Para ello se mezcló una mezcla del 20 % en peso de BisDMAPA y el 20 % en peso de MEA adicionalmente con el 0,1 % en peso de carbón activado (Norit SA Super, superficie BET 1150 m^2/g) y se determinó de manera análoga a los otros Ejemplos la tasa de absorción relativa. Con respecto a la mezcla del 20 % en peso de BisDMAPA y el 20 % en peso de MEA sin carbón activado, la tasa de absorción relativa aumenta con la presencia de sólo el 0,1 % en peso de carbón activado con una carga de 10 Nm^3 de CO_2 por t de absorbente del 240 % al 289 % y con una carga de 20 Nm^3 de CO_2 por t de absorbente del 342 % al 437 %. Los resultados muestran por lo tanto un aumento adicional, significativo de la tasa de absorción relativa mediante la presencia de carbón activado.

Ejemplo 3: Ejemplos teóricos de absorbentes no de acuerdo con la invención

En Ejemplos teóricos de absorbente no de acuerdo con la invención se usan soluciones acuosas que contienen

- 35 (A) una oligoamina de fórmula general (I)

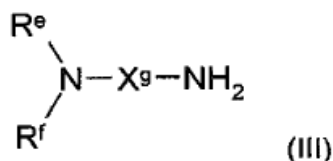


en la que

- 40 R^1 es igual a hidrógeno o alquilo C_1 a C_3 ,
 R^2 es igual a hidrógeno o alquilo C_1 a C_3 ,
 n es igual a 2 a 6, y
 p es igual a 1 a 3; y

(B) un activador seleccionado del grupo

(b1) diamina de fórmula general (III)



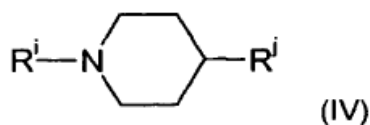
en la que

R^e es igual a hidrógeno o alquilo C_1 a C_6 ,

R^f es igual a hidrógeno o alquilo C_1 a C_6 , y

X^g es igual a alquileno C_2 a C_6 , por ejemplo dietilaminoetilamina, dimetilaminopropilamina, metilaminopropilamina, dietilaminopropilamina o hexametilendiamina,

(b2) derivado de piperidina de fórmula general (IV)



en la que

R^i es igual a hidrógeno, alquilo C_1 a C_3 , $-CH_2CH_2OH$ o $-CH_2CH_2NH_2$;

R^j es igual a hidrógeno, alquilo C_1 a C_3 , $-OH$, $-CH_2CH_2OH$ o $-CH_2CH_2NH_2$. por ejemplo 1-(2-aminoetil)-piperidina o 4-hidroxipiperidina,

(b3) 1,4-diazacicloheptano;

(b4) 1,3-diaminociclohexano;

(b5) pirrolidina, 3-hidroxi-pirrolidona o 2-(2-aminoetil)-1-metil-pirrolidina;

(b6) 1,2,3-triaminopropano;

(b7) 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilamina

(b8) 1-(3-aminopropil)-imidazol

(b9) 1,3-diamino-2,2-dimetilpropano, 1,2-diaminopropano o 1,3-diaminopentano;

(b10) bis-(2-aminoetil) éter; y

(b11) dietilentriamina, N,N-bis-(N-metil-3-aminopropil)-N-metilamina, N,N-dimetil-dipropilentriamina, N,N',N"-trimetil-bis-(hexametileno)-tri-aminina o dipropilentriamina;

ascendiendo la relación en peso de oligoamina (A) con respecto al activador (B)

$$m[\text{oligoamina (A)}] / m[\text{activador (B)}]$$

a de 0,2 a 4 y la cantidad total de oligoamina (A) más activador (B) con respecto a la cantidad total del absorbente a del 10 al 60 % en peso.

Tabla 1: Capacidad de circulación relativa y demanda de cantidad de vapor normalizada con respecto a MEA

Absorbente [% en % en peso]	$\frac{m[\text{oligoamina (A)}]}{m[\text{activador (B)}]}$	$\frac{\{m[\text{oligoamina (A)}] + m[\text{activador (B)}]\}}{m[\text{agua}]}$	Concentración de aminas con respecto a cantidad total [% en peso]	Capacidad de circulación relativa [%]	Demanda de cantidad de vapor relativa [%]
30 % de MEA	---	---	30	100	100
15 % de BisDMAPA + 15 % de MEA	1	0,43	30	107	72
7,5 % de BisDMAPA + 22,5 % de MEA	0,33	0,43	30	103	87
20 % de BisDMAPA + 20 % de MEA	1	0,67	40	137	66
10 % de BisDMAPA + 30 % de MEA	0,33	0,67	40	126	87
12,5 % de BisDMAPA + 37,5 % de MEA	0,33	1	50	161	91
MEA = monoetanolamina BisDMAPA = bis(3-dimetilamino-propil)-amina					

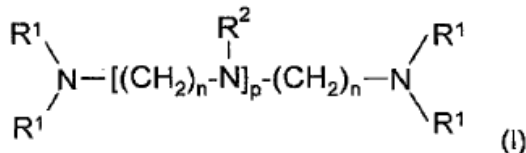
Tabla 2: Tasa de absorción relativa de distintos absorbentes con una carga con 10 y 20 Nm³ de CO₂ / t normalizada con respecto a BisDMAPA

Absorbente [% en % en peso]	m[oligoamina (A)] / m[activador (B)]	{m[oligoamina (A)] + m[activador (B)]} / m[agua]	Concentración de aminas con respecto a cantidad total [% en peso]	Tasa de absorción relativa con una carga de 10 Nm ³ de CO ₂ por t de absorbente [%]	Tasa de absorción relativa con una carga de 20 Nm ³ de CO ₂ por t de absorbente [%]
31,2 % de MEA	---	---	31,2	378	541
10 % de BisDMAPA + 30 % de MEA	0,33	0,67	40	304	439
10 % de BisDMAPA + 20 % de MEA	0,5	0,43	30	289	408
15 % de BisDMAPA + 15 % de MEA	1	0,43	30	246	332
20 % de BisDMAPA + 20 % de MEA	1	0,67	40	240	342
13 % de BisDMAPA + 39 % de MEA	0,33	1,08	52	242	373
30 % de BisDMAPA	---	---	30	100	100
20 % de BisDMAPA + 20 % de MEA + 0,1 % de AC	1	0,67	40	289	437
MEA = monoetanolamina BisDMAPA = bis(3-dimetilamino-propil)-amina AC = carbón activado (Norit SA Super)					

REIVINDICACIONES

1. Absorbente para gases ácidos que contiene

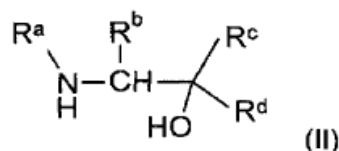
(A) una oligoamina de fórmula general (I)



5 en la que

R^1 es igual a alquilo C_1 a C_3 ,
 R^2 es igual a hidrógeno o alquilo C_1 a C_3 ,
 n es igual a 2 a 6, y
 p es igual a 1 a 3; y

10 (B) una alcanolamina primaria o secundaria de fórmula general (II)



en la que

15 R^a es igual a hidrógeno, alquilo C_1 a C_3 , $-CH_2CH_2OH$ o $-(CH_2)_mNH_2$ con m igual a 1 a 3,
 R^b es igual a hidrógeno o alquilo C_1 a C_3 ,
 R^c es igual a hidrógeno o alquilo C_1 a C_3 , y
 R^d es igual a hidrógeno, alquilo C_1 a C_3 , $-CH_2OH$ o $-CH_2NH_2$,

ascendiendo la relación en peso de oligoamina (A) con respecto a alcanolamina primaria o secundaria (B)

$$m[\text{oligoamina (A)}] / m[\text{alcanolamina (B)}]$$

a de 0,2 a 4.

20 2. Absorbente para gases ácidos de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la concentración de oligoamina (A) más alcanolamina primaria o secundaria (B) con respecto a la cantidad total del absorbente asciende a del 10 al 60 % en peso.

3. Absorbente para gases ácidos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 2, en el que la concentración de oligoamina (A) con respecto a la cantidad total del absorbente asciende a entre el 1 y el 20 % en peso.

25 4. Absorbente para gases ácidos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, en el que la oligoamina (A) es bis(3-dimetilaminopropil)-amina.

5. Absorbente para gases ácidos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, en el que la alcanolamina primaria o secundaria (B) es monoetanolamina.

30 6. Absorbente para gases ácidos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5 que contiene agua, ascendiendo la relación en peso de la suma de oligoamina (A) más alcanolamina primaria o secundaria (B) con respecto a agua

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

asciende a de 0,11 a 1,5.

35 7. Procedimiento para la eliminación de gases ácidos de una corriente de gas mediante la puesta en contacto de la corriente de gas a una presión de 0,05 a 10 MPa abs. con un absorbente líquido atemperado a una temperatura de 20 a 80 °C, **caracterizado porque** como absorbente líquido se usa un absorbente para gases ácidos de acuerdo con la reivindicación 6.

8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** la eliminación del gas ácido se lleva a cabo en una columna de lavado que funciona en contracorriente, en la que en el interior se forma una fase líquida discontinua, en presencia de carbón activado presente en el interior de la columna de lavado.

9. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 7 a 8, **caracterizado porque** se usa biogas o gas de humo y el procedimiento se lleva a cabo a una presión de 0,05 a 0,5 MPa abs.

10. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizado porque** la corriente de gas contiene del 0,1 al 21 % en volumen de oxígeno.

5 11. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 7 a 10, **caracterizado porque** el gas ácido comprende dióxido de carbono y la concentración de dióxido de carbono en la corriente de gas asciende a del 0,1 al 50 % en volumen.

10 12. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 7 a 11, **caracterizado porque** el absorbente cargado con dióxido de carbono después de la puesta en contacto con la corriente de gas se regenera mediante calentamiento, mediante descompresión, mediante extracción con un fluido inerte, o una combinación de dos o la totalidad de las tres medidas mencionadas.

Fig. 1

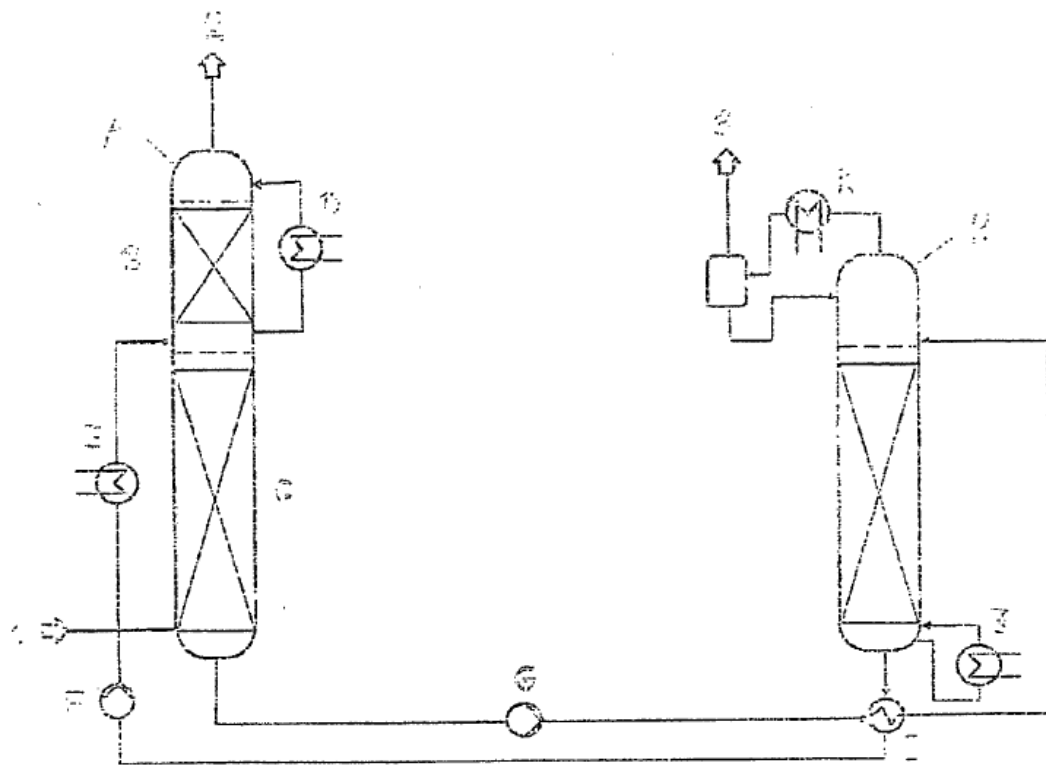


Fig. 2

