

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 313**

51 Int. Cl.:

**B01D 53/14** (2006.01)

**B01D 53/62** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2012 E 12712643 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2015 EP 2691163**

54 Título: **Retención de aminas en la separación de gases ácidos por medio de agentes de absorción de amina**

30 Prioridad:

**31.03.2011 EP 11160742**

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

**18.08.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SIEDER, GEORG;  
NOTZ, RALF;  
GARCIA ANDARCIA, HUGO RAFAEL;  
SCHMIDT, SANDRA y  
MOSER, PETER**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 543 313 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

Retención de aminas en la separación de gases ácidos por medio de agentes de absorción de amina

La presente invención se refiere a un procedimiento para la separación de gases ácidos de un flujo de fluido, por ejemplo para la separación de dióxido de carbono de gases de humo.

5 En numerosos procesos en la industria química se producen flujos de fluidos que contienen gases ácidos, tales como por ejemplo CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, HCN, COS o mercaptanos. En el caso de estos flujos de fluidos puede tratarse por ejemplo de flujos de gas tales como gas natural, gas de refinería, gas de síntesis, gases de humo o gases de reacción que se producen durante el compostaje de residuos que contienen sustancias orgánicas. La separación de los gases ácidos de estos flujos de fluidos es deseable por distintos motivos.

10 La separación de dióxido de carbono de gases de humo sirve en particular para la reducción de la emisión de dióxido de carbono, que se considera causa principal del denominado efecto invernadero.

El gas de síntesis está compuesto esencialmente de monóxido de carbono e hidrógeno. El gas de síntesis se prepara generalmente mediante oxidación parcial o reformación con vapor de hidrocarburos. El gas de síntesis bruto contiene gases ácidos tales como dióxido de carbono, ácido sulfhídrico o sulfuro de carbonilo que deben separarse.

15 El contenido en gases ácidos en gas natural se reduce mediante medidas de procesamiento adecuadas directamente en la fuente de gas natural, ya que éstos forman en el agua arrastrada con frecuencia por el gas natural ácidos que actúan de manera corrosiva.

20 A escala industrial se usan como agente de absorción para la separación de gases ácidos, tales como dióxido de carbono, de flujos de fluidos con frecuencia soluciones acuosas de bases orgánicas, por ejemplo aminas tales como en particular alcanolaminas. Durante la disolución de gases ácidos se forman a este respecto productos iónicos a partir de la base y de las partes constituyentes de gas ácido. El agente de absorción puede regenerarse mediante calentamiento, distensión a una presión más baja o rectificación, haciéndose reaccionar de vuelta los productos iónicos para dar gases ácidos y/o separándose por rectificación los gases ácidos por medio de vapor. Tras el proceso de regeneración puede usarse de nuevo el agente de absorción.

25 Las aminas presentan sin embargo una presión de vapor que no ha de pasarse por alto. Por tanto, el flujo de fluido liberado de gases ácidos contiene trazas de aminas. La contaminación del flujo de fluido tratado es indeseable por distintos motivos. Así es desventajoso cuando con el gas de humo tratado se escapan trazas de aminas al medio ambiente.

30 El gas de síntesis es el material de partida de otras reacciones catalíticas. Las trazas de amina pueden actuar a este respecto como veneno de catalizador.

El contenido en aminas en gas natural o el LPG (*liquified petroleum gas*, gas licuado del petróleo) preparado a partir de éste mediante licuación puede estar sujeto igualmente a limitaciones.

En el estado de la técnica se ha propuesto lavar el flujo de fluido tratado con una fase acuosa para transferir la amina arrastrada al menos parcialmente a la fase acuosa.

35 El documento EP 0 798 029 A2 da a conocer un procedimiento, en el que se trata un gas para la absorción de dióxido de carbono con un compuesto amino básico y el gas tratado se lleva a contacto entonces a de 20 °C a 60 °C con una fase acuosa para transferir amina básica arrastrada al menos parcialmente a la fase acuosa. La fase acuosa debe ser preferentemente un condensado que se separa por condensación del dióxido de carbono liberado en la torre de regeneración.

40 Del documento US 2008/0159937 se deduce un procedimiento para la separación de dióxido de carbono de un flujo de gas, en el que el flujo de gas empobrecido en dióxido de carbono se lava con agua en una sección de empaquetadura de la torre de absorción. El agua puede ser un condensado de la cabeza de la columna de regeneración o agua nueva para la compensación de cantidades de pérdida.

45 El uso del condensado, que se separa por condensación del dióxido de carbono liberado en la torre de regeneración, como agua de lavado tiene la ventaja de que no altera el equilibrio del agua del circuito del agente de absorción. Por otro lado, el condensado se encuentra a disposición sólo en cantidad limitada. El agua nueva puede usarse sólo en cantidad limitada para no diluir el agente de absorción y acumular agua en el procedimiento. La cantidad de agua nueva que va a proporcionarse resulta de la diferencia del contenido en agua del flujo de fluido que entra y de los flujos que salen. Para la configuración mostrada en la figura 1, por ejemplo el flujo que entra 1 y los dos flujos que salen 21 y 25 entran en el equilibrio del agua. El agua nueva necesaria para la compensación de cantidades de pérdida se designa también como agua de reposición (flujo 11 en la figura 1). Los flujos que salen están saturados de vapor de agua. El contenido en agua del flujo de fluido que entra depende de distintas condiciones. En caso de un flujo de fluido que entra saturado de agua se reduce el flujo de reposición que se encuentra a disposición con diferencia de presión que se vuelve más pequeña entre la absorción y la regeneración. Como consecuencia, en

particular en el lavado de gas de humo, en el que la presión de absorción se encuentra casi a la presión atmosférica, está limitada la cantidad de agua de reposición que se encuentra a disposición.

5 Para conseguir no obstante una acción de lavado suficiente con cantidad de agua de lavado limitada se ha propuesto no conducir el agua de lavado en el paso sencillo por la zona de lavado, sino recircular por bombeo o reciclar el agua de lavado, es decir acumularla por debajo de la zona de lavado y proporcionarla de nuevo por encima de la zona de lavado. Opcionalmente puede conducirse el agua de lavado a este respecto a través de un refrigerador adicional. Mediante la refrigeración se separa por condensación agua del flujo de fluido tratado. Para evitar una acumulación de partes constituyentes del agente de adsorción separadas por lavado en el circuito de agua de lavado se descarga una cantidad parcial del agua de lavado y se sustituye por agua de reposición. El agua descargada del circuito de agua de lavado se conduce habitualmente al circuito de agente de absorción.

10 En Satish Reddy *et al.* Fluor's Econamine FG PlusSM Technology presentado en la Second National Conference on Carbon Sequestration, National Energy Technology Department of Energy, Alexandria VA, EE.UU., 5-8 de mayo, 2003 está descrita una forma de realización típica de un procedimiento de lavado de gas con una zona de lavado con agua de lavado recirculada por bombeo.

15 Mediante el reciclado y la refrigeración opcional del agua de lavado puede elevarse la acción de lavado. Las proporciones de volumen habituales de agua de lavado reciclado y agua de reposición se encuentran entre 10 y 500. Mediante el reciclaje se produce sin embargo un remezclado del agua de lavado. Con proporciones de volumen muy altas de agua de lavado reciclada y agua de reposición puede conseguirse en la zona de lavado tan sólo como máximo la acción de una etapa de separación teórica, independientemente de la longitud del segmento de contacto en la zona de lavado.

20 El documento WO 2010/102877 describe un procedimiento, en el que el flujo de gas empobrecido en dióxido de carbono se lava con una disolución acuosa ácida para reducir la cantidad de aminas y de productos de degradación básicos contenidos en el mismo. Entre la zona de absorción de dióxido de carbono y el lavado ácido puede estar previsto un lavado con agua.

25 El documento FR 2 938 454 y el documento US 2003/0045756 describen igualmente lavados de gases que se trataron con soluciones de amina.

La presente invención se basa en el objetivo de mostrar un procedimiento para la separación de gases ácidos de flujos de fluidos, en particular para la separación de dióxido de carbono de gases de humo, que permita una retención más eficaz de aminas de los flujos de fluidos tratados.

30 La invención proporciona un procedimiento para la separación de gases ácidos de un flujo de fluido, en el que

a) se trata el flujo de fluido en una zona de absorción con un agente de absorción que comprende una solución acuosa al menos de una amina,

35 b) se conduce el flujo de fluido tratado por al menos dos zonas de lavado y se trata con una fase acuosa no ácida para transferir amina arrastrada y/o productos de descomposición de amina arrastrados al menos parcialmente a la fase acuosa, reciclándose fase acuosa a través de al menos una zona de lavado y conduciéndose fase acuosa sin reciclado por al menos una zona de lavado.

40 El flujo de fluido tratado se trata con una fase acuosa líquida no ácida para transferir amina arrastrada y/o productos de descomposición de amina arrastrados al menos parcialmente a la fase acuosa. Con otras palabras, la amina transferida al flujo de fluido se separa por lavado de nuevo de éste. Durante el lavado se separan por lavado también productos de descomposición de amina, tales como nitrosaminas o amoníaco, del flujo de fluido tratado.

45 Como fase acuosa no ácida es adecuada en particular la propia agua. Se entiende que en la realización del procedimiento pueden transferirse otros componentes, tales como amina y productos de descomposición de amina, a la fase acuosa, de modo que la fase acuosa no ácida contiene por regla general más o menos componentes distintos del agua. La fase acuosa no ácida es neutra o ligeramente básica debido a partes constituyentes de amina arrastradas. En general, el valor de pH de la fase acuosa no ácida asciende a de 7 a 11, preferentemente de 8 a 10.

50 En las zonas de lavado se conduce de manera opuesta al flujo de fluido tratado la fase acuosa no ácida en contracorriente. Preferentemente, las zonas de lavado presentan cargas, empaquetaduras y/o platos para intensificar el contacto del flujo de fluido con la fase acuosa no ácida. La fase acuosa no ácida puede distribuirse por encima de la zona de lavado mediante distribuidores de líquidos adecuados por la sección transversal de la zona de lavado.

Como zona de absorción se considera la sección de una columna de absorción, en la que el flujo de fluido entra en contacto con intercambio de sustancias con el agente de absorción.

En formas de realización preferentes, al menos una zona de lavado está configurada como sección de la columna de absorción dispuesta por encima de la zona de absorción. Preferentemente, todas las zonas de lavado para el

tratamiento con la fase acuosa no ácida están configuradas como secciones de la columna de absorción dispuestas por encima de la zona de absorción. Las zonas de lavado son con respecto a esto una sección de la columna de absorción, configurada como sección de relavado o parte de concentración, por encima de la alimentación del agente de absorción.

- 5 En otras formas de realización está dispuesta al menos una zona de lavado en una columna de lavado distinta de la columna de absorción, por ejemplo una columna de cargas, de empaquetaduras y de platos, en la que el flujo de fluido tratado se lava con la fase acuosa no ácida.

De acuerdo con la invención se recicla fase acuosa no ácida a través de al menos una zona de lavado. La fase acuosa no ácida se acumula para ello por debajo de la zona de lavado, por ejemplo por medio de un plato de acumulación adecuado, y se bombea por medio de una bomba hacia el extremo superior de la zona de lavado. La fase acuosa no ácida reciclada se enfría, preferentemente hasta una temperatura de 20 °C a 70 °C, en particular de 30 °C a 60 °C. Para ello se recircula por bombeo la fase acuosa no ácida de manera conveniente a través de un refrigerador. Para evitar una acumulación de partes constituyentes de agente de absorción separadas por lavado en el circuito de agua de lavado se descarga de manera conveniente un flujo parcial de la fase acuosa no ácida y se sustituye por agua de alimentación.

Por al menos una zona de lavado se conduce fase acuosa no ácida sin reciclado, es decir la fase acuosa no ácida recorre la zona de lavado en el paso sencillo en contracorriente al flujo de fluido tratado.

A este respecto, una primera zona de lavado está dispuesta por encima de la zona de absorción y una segunda zona de lavado está dispuesta por encima de la primera zona de lavado, reciclándose fase acuosa no ácida a través de la segunda zona de lavado, conduciéndose un flujo parcial de la fase acuosa no ácida, reciclada a través de la segunda zona de lavado, por la primera zona de lavado y combinándose fase acuosa no ácida de descarga de la primera zona de lavado con el agente de absorción en la zona de absorción. La fase acuosa no ácida reciclada a través de la segunda zona de lavado se enfría, preferentemente hasta una temperatura de 20 °C a 70 °C, en particular de 30 °C a 60 °C. Para ello se recircula por bombeo la fase acuosa no ácida de manera conveniente a través de un refrigerador. De manera conveniente se alimenta agua de alimentación en la segunda zona de lavado para sustituir el volumen del flujo parcial.

En una forma de realización no de acuerdo con la invención, una primera zona de lavado está dispuesta por encima de la zona de absorción y una segunda zona de lavado está dispuesta por encima de la primera zona de lavado, reciclándose fase acuosa no ácida a través de la primera zona de lavado, proporcionándose agua de alimentación a la segunda zona de lavado, conduciéndose el agua de alimentación por la segunda zona de lavado y combinándose con la fase acuosa no ácida en la primera zona de lavado. De manera conveniente se separa un flujo parcial de la fase acuosa no ácida reciclada y se conduce el flujo parcial preferentemente en el agente de absorción. Esta forma de realización es en general menos preferente, dado que la segunda zona de lavado se hace funcionar exclusivamente con agua de alimentación y puede quedarse por debajo de la cantidad de fase acuosa hidráulicamente necesaria, que se requiere para un lavado en funcionamiento, por ejemplo la humectación de módulos en la zona de lavado.

El agua de alimentación puede comprender al menos parcialmente un condensado que se ha separado por condensación de los gases ácidos liberados durante la regeneración, por ejemplo en un dispositivo de rectificación. El uso de este condensado como agua de alimentación tiene la ventaja de que éste no altera el equilibrio del agua del circuito de agente de absorción. Por otra parte puede contener el condensado, dependiendo de las condiciones en el dispositivo de rectificación, aminas del agente de absorción, de modo que la acción de lavado del condensado está limitada y no pueden obtenerse concentraciones de amina muy bajas en el flujo de fluido tratado. Por tanto, el uso (exclusivo) del condensado como agua de alimentación no se prefiere en general.

Preferentemente, el agua de alimentación comprende al menos parcialmente agua de lavado. Como agua de lavado se considera agua, por ejemplo condensado de vapor caliente, que no contiene cantidades significativas de amina, productos de descomposición de amina u otras partes constituyentes del agente de absorción. Preferentemente, la cantidad de agua nueva corresponde esencialmente a la cantidad de pérdida de agua del circuito de agente de absorción (agua de reposición) para no alterar el equilibrio de agua del circuito de agente de absorción e impedir una acumulación de agua.

El lavado de acuerdo con la invención del flujo de fluido tratado permite la separación de la cantidad principal de la amina arrastrada y/o productos de descomposición de amina arrastrados. Una purificación más amplia del flujo de fluido tratado para la separación de últimas trazas de amina arrastrada y/o para la separación de productos de descomposición de amina básicos con alta presión de vapor da buen resultado en una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, en el que se lava el flujo de fluido tratado a continuación con una solución acuosa ácida. Para ello puede conducirse el flujo de fluido tratado por una zona de lavado, preferentemente en una columna de lavado, por ejemplo una columna de cargas, de empaquetaduras y de platos, a través de la cual se recicla la solución acuosa ácida. El ácido protona las trazas de amina arrastradas o los productos de descomposición de amina arrastrados y reduce así drásticamente su presión de vapor. Los compuestos protonados se transfieren fácilmente a la fase acuosa debido a su carácter a modo de sal.

Como ácidos son adecuados ácidos inorgánicos u orgánicos, tales como ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido acético, ácido fórmico, ácido carbónico, ácido cítrico y similares. Preferentemente, el ácido usado presenta un valor de pK de -4 a 7. El valor de pH preferente de la solución acuosa ácida asciende a de 3 a 7, en particular de 4 a 6.

5 Como solución acuosa ácida es adecuada en particular agua de procedimiento ácida. Las aguas de procedimiento ácidas de este tipo se producen en particular durante el tratamiento de gases que contienen dióxido de azufre, por ejemplo en una etapa de purificación previa de SO<sub>2</sub>. Así se obtiene durante el enfriamiento o el lavado previo de gases que contienen dióxido de azufre un condensado ácido que puede usarse como agua de procedimiento ácida.

10 Mediante la absorción de aminas y/o productos de descomposición de amina en la solución acuosa ácida aumenta la concentración de las aminas y/o de los productos de descomposición de amina en la solución acuosa ácida. Para evitar concentraciones demasiado altas de sales disueltas en la solución acuosa ácida, se descarga de manera conveniente un flujo parcial de la solución acuosa ácida y se sustituye éste por solución acuosa ácida nueva. Del flujo parcial descargado pueden recuperarse las aminas o los productos de descomposición de amina, tales como amoníaco, al menos parcialmente. Para ello puede tratarse la solución acuosa descargada con un álcali, por ejemplo hidróxido de sodio, liberándose las aminas o los productos de descomposición de amina.

15 Como alternativa puede desecharse la solución acuosa descargada o puede alimentarse a un tratamiento de aguas residuales.

20 Antes del tratamiento con el agente de absorción se somete el flujo de fluido, por ejemplo gas de humo, preferentemente a un lavado con un líquido acuoso, en particular con agua, para enfriar el flujo de fluido y humedecerlo (enfriamiento rápido). Durante el lavado pueden separarse también polvo o impurezas gaseosas tales como dióxido de azufre. Durante el tratamiento de gases que contienen dióxido de azufre se obtiene así un agua de procedimiento ácida que puede usarse como solución acuosa ácida descrita anteriormente.

25 El tratamiento del flujo de fluido con el agente de absorción se realiza en una torre de absorción o columna de absorción, por ejemplo columna de cargas, de empaquetaduras y de platos. El tratamiento del flujo de fluido con el agente de absorción se realiza preferentemente en una columna de absorción en contracorriente. El flujo de fluido se alimenta a este respecto en general en una zona inferior y el agente de absorción en una zona superior de la columna.

30 La temperatura del agente de absorción asciende en la etapa de absorción en general a de aproximadamente 20 °C a 90 °C, con el uso de una columna por ejemplo de 20 °C a 60 °C en la cabeza de la columna y de 30 °C a 90 °C en el fondo de la columna. Se producen un flujo de fluido con bajo contenido en partes constituyentes de gas ácidas, es decir un flujo de fluido empobrecido en estas partes constituyentes, y un agente de absorción cargado con partes constituyentes de gas ácidas.

35 Del agente de absorción cargado con las partes constituyentes de gas ácidas pueden liberarse dióxido de carbono y otros gases ácidos en una etapa de regeneración, obteniéndose un agente de absorción regenerado. En la etapa de regeneración se reduce la carga del agente de absorción y el líquido de absorción regenerado obtenido se reconduce preferentemente a continuación en la etapa de absorción.

40 En general se regenera el líquido de absorción cargado mediante calentamiento, por ejemplo hasta de 70 °C a 130 °C, destilación, rectificación con un fluido inerte o una combinación de dos o todas estas medidas. Preferentemente se regenera el líquido de absorción cargado en un dispositivo de rectificación. El gas de rectificación necesario para la rectificación se genera mediante evaporación parcial del líquido de absorción en el fondo del dispositivo de rectificación.

45 Antes de que el agente de absorción regenerado se introduzca de nuevo en la torre de absorción, se enfría éste hasta una temperatura de absorción adecuada. Para aprovechar la energía contenida en el agente de absorción regenerado caliente, se prefiere calentar previamente el agente de absorción cargado del absorbedor mediante intercambio de calor indirecto con el agente de absorción regenerado caliente. Mediante el intercambio de calor se lleva el agente de absorción cargado hasta una temperatura más alta, de modo que se requiere en la etapa de regeneración un uso de energía más bajo. Mediante el intercambio de calor puede realizarse también ya una regeneración parcial del agente de absorción cargado con liberación de dióxido de carbono.

50 El agente de absorción comprende al menos una amina. Preferentemente, la amina comprende al menos una amina primaria o secundaria.

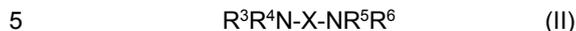
Las aminas preferentes son las siguientes:

(i) aminas de fórmula I:



en la que R<sup>1</sup> se selecciona entre grupos hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, grupos alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, grupos hidroxialcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> y grupos 1-piperazinil-alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> y R<sup>2</sup> se selecciona independientemente entre H, grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y grupos hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>;

(ii) aminas de fórmula II:



en la que R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> independientemente entre sí se seleccionan entre H, grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, grupos hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, grupos alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> y grupos aminoalquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> y X representa un grupo alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, -X<sup>1</sup>-NR<sup>7</sup>-X<sup>2</sup>- o -X<sup>1</sup>-O-X<sup>2</sup>-, en el que X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> independientemente entre sí representan grupos alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> y R<sup>7</sup> representa H, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, grupo hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> o grupo aminoalquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>;

10 (iii) heterociclos saturados de 5 a 7 miembros con al menos un átomo de nitrógeno en el anillo, que pueden contener uno o dos heteroátomos adicionales seleccionados entre nitrógeno y oxígeno en el anillo, y

(iv) mezclas de los mismos.

Ejemplos específicos son:

15 (i) 2-aminoetanol (monoetanolamina), 2-(metilamino)etanol, 2-(etilamino)-etanol, 2-(n-butilamino)etanol, 2-amino-2-metilpropanol, N-(2-aminoetil)-piperazina, metildietanolamina, etildietanolamina, dimetilaminopropanol, t-butilaminoetoxietanol, 2-aminometilpropanol;

(ii) 3-metilaminopropilamina, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, 2,2-dimetil-1,3-diaminopropano, hexametilendiamina, 1,4-diaminobutano, 3,3-iminobispropilamina, tris(2-aminoetil)amina, bis(3-dimetilaminopropil)amina, tetrametilhexametilendiamina;

20 (iii) piperazina, 2-metilpiperazina, N-metilpiperazina, 1-hidroxietyl-piperazina, 1,4-bis-hidroxietyl-piperazina, 4-hidroxietyl-piperidina, homopiperazina, piperidina, 2-hidroxietyl-piperidina y morfolina; y

(iv) mezclas de los mismos.

De estos se prefieren especialmente monoetanolamina, piperazina, metilaminopropilamina, dietanolamina, 1-hidroxietyl-piperazina.

25 En general, el agente de absorción comprende del 10 % al 60 % en peso de amina.

El líquido de absorción puede contener también aditivos, tales como inhibidores de la corrosión, enzimas etc. En general se encuentra la cantidad de aditivos de este tipo en el intervalo de aproximadamente el 0,01-3 % en peso del líquido de absorción.

30 El procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado para el tratamiento de flujos de fluido, en particular flujos de gas de todo tipo. En el caso de los gases ácidos se trata en particular de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, COS y mercaptanos. Además pueden separarse también SO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub> y HCN. Por regla general, los gases ácidos comprenden al menos CO<sub>2</sub> o están compuestos exclusivamente de CO<sub>2</sub>.

35 Los fluidos que contienen gases ácidos son por un lado gases, tales como gas natural, gas de síntesis, gas de hornos de coque, gas de descomposición, gas de gasificación del carbón, gas de circuito, gases precedentes de basuras y gases de combustión, y por otro lado líquidos no miscibles esencialmente con el agente de absorción, tales como LPG (*liquefied petroleum gas*, gas licuado del petróleo) o NGL (*natural gas liquids*, líquidos del gas natural).

En formas de realización preferentes, el flujo de fluido es un

40 (i) flujo de fluido que contiene hidrógeno; a esto pertenecen gases de síntesis que pueden prepararse por ejemplo mediante gasificación del carbón o reformado con vapor y eventualmente están sometidos a una reacción de desplazamiento de gas de agua; los gases de síntesis se usan por ejemplo para la preparación de amoníaco, metanol, formaldehído, ácido acético, urea, para la síntesis de Fischer-Tropsch o para la obtención de energía en un proceso de ciclo combinado con gasificación integrada, *integrated gasification combined cycle* (IGCC);

45 (ii) flujo de fluido que contiene hidrocarburos; a esto pertenecen gas natural, gases de escape de distintos procesos de refinería, tales como la unidad de gas de cola (TGU), de un reductor de la viscosidad (VDU), de un fraccionador catalítico (LRCUU/FCC), de un hidrofraccionador (HCU), de una unidad de tratamiento con hidrógeno (HDS/HTU), de un coquizador (DCU), de una destilación atmosférica (CDU) o de una unidad de tratamiento de líquidos (por ejemplo LPG).

50

El procedimiento o el agente de absorción de acuerdo con la invención es adecuado para el tratamiento de flujos fluidos que contienen oxígeno, tales como gases de humo.

En formas de realización preferentes procede el flujo de fluido que contiene oxígeno

- 5 a) de la oxidación de sustancias orgánicas,  
 b) del compostaje o almacenamiento de residuos que contienen sustancias orgánicas o  
 c) de la descomposición bacteriana de sustancias orgánicas.

En algunas formas de realización, la presión parcial de dióxido de carbono en el flujo de fluido asciende a menos de 50 kPa, por ejemplo de 3 kPa a 15 kPa.

- 10 La oxidación puede realizarse con aparición de llama, es decir como combustión convencional, o como oxidación sin aparición de llama, por ejemplo en forma de una oxidación u oxidación parcial catalítica. Las sustancias orgánicas que se someten a la combustión son habitualmente combustibles fósiles tales como carbón, gas natural, petróleo, gasolina, diesel, refinado o queroseno, biodiesel o residuos con un contenido en sustancias orgánicas. Las sustancias de partida de la oxidación (parcial) catalítica son por ejemplo metanol o metano, que puede convertirse en ácido fórmico o formaldehído.

- 15 Los residuos que se someten a la oxidación, al compostaje o almacenamiento son normalmente basura doméstica, residuos de plástico o residuos de envases.

- 20 La combustión de las sustancias orgánicas se realiza en la mayoría de los casos en instalaciones de combustión habituales con aire. El compostaje y almacenamiento de residuos que contienen sustancias orgánicas se realiza en general en vertederos de basura. El gas de escape o el aire de escape de instalaciones de este tipo puede tratarse ventajosamente según el procedimiento de acuerdo con la invención.

Como sustancias orgánicas para la descomposición bacteriana se usan habitualmente estiércol de establo, paja, purín, lodos de depuradora, residuos de fermentación, forraje ensilado y similares. La descomposición bacteriana se realiza por ejemplo en instalaciones habituales de biogás. El aire de escape de instalaciones de este tipo puede tratarse ventajosamente según el procedimiento de acuerdo con la invención.

- 25 El procedimiento es adecuado también para el tratamiento de los gases de escape de células de combustible o instalaciones de síntesis química que se valen de una oxidación (parcial) de sustancias orgánicas.

Los flujos de fluido de la génesis anterior a), b) o c) pueden presentar por ejemplo o bien la presión que corresponde aproximadamente a la presión del aire ambiente, o sea por ejemplo presión normal, o una presión que se desvía de la presión normal en hasta 100 kPa.

- 30 La invención se ilustra en más detalle mediante el dibujo adjunto y los siguientes ejemplos.

La figura 1 muestra una instalación para la separación de gases ácidos de un flujo de gas con una zona de lavado para la separación por lavado de líquido de absorción arrastrado del gas tratado según el estado de la técnica.

La figura 2 muestra una instalación adecuada para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención para la separación de gases ácidos de un flujo de gas.

- 35 La figura 3 muestra una instalación adecuada para la realización de otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención para la separación de gases ácidos de un flujo de gas.

- 40 De acuerdo con la figura 1 se conduce un flujo de gas 1 en la parte inferior de una columna de absorción 2. La columna de absorción 2 presenta zonas de absorción 3, 4 y una zona de lavado 5. En las zonas de absorción 3, 4 se lleva a contacto el gas en contracorriente con un agente de absorción, que se introduce a través del conducto 7 por encima de las zonas de absorción en la columna de absorción 2. El gas empobrecido en gases ácidos se lava en la zona de lavado 5 con una fase acuosa que se recicla a través de la bomba 8, el refrigerador 9 y el conducto 10. A través del conducto 11 se proporciona agua nueva para la compensación de cantidades de pérdida (agua de reposición) a la zona de lavado 5. En la zona de lavado 5 se enfría simultáneamente el gas tratado saturado con vapor de agua, de manera que el agua se condensa. Mediante el agua condensada y el agua de reposición se alimenta líquido al circuito de lavado. La fase líquida en exceso del circuito de lavado se conduce a través del conducto 12 al circuito de agente de absorción. Mediante esto se impide una acumulación de partes constituyentes de agente de absorción separadas por lavado del gas de humo tratado en el circuito de agua de lavado. El flujo de gas tratado abandona la columna de absorción 2 a través del conducto 25.

- 50 El agente de absorción cargado con dióxido de carbono se extrae en el fondo de la columna de absorción 2 y se conduce a través de la bomba 13, el intercambiador de calor 14 y el conducto 15 al dispositivo de rectificación 16. En la parte inferior del dispositivo de rectificación 16 se calienta el agente de absorción cargado por medio del evaporador 17 y se evapora parcialmente. Mediante el aumento de la temperatura se transfiere una parte del dióxido de carbono absorbido de nuevo a la fase gaseosa. La fase gaseosa 18 se descarga en la cabeza del dispositivo de rectificación 16 y se alimenta al condensador 19. El condensado se acumula en el recipiente de separación de fases

20 y se reconduce al dispositivo de rectificación 16. El dióxido de carbono gaseoso se extrae como flujo 21. El agente de absorción regenerado 22 se reconduce a través del intercambiador de calor 14, la bomba 23, el refrigerador 24 y el conducto 7 de nuevo a la columna de absorción 2.

5 En la figura 2, los números de referencia iguales tienen el mismo significado que en la figura 1. La columna de absorción 2 presenta dos zonas de lavado 5, 6. El gas empobrecido en gas ácido se lava en la zona de lavado 6 con una fase acuosa que se proporciona a través del conducto 26 por encima de la zona de lavado 6. A continuación, el gas tratado pasa la zona de lavado 5 y se lava con una fase acuosa que se recicla a través de la bomba 8, el refrigerador 9 y el conducto 10. A través del conducto 11 se proporciona agua nueva para la compensación de cantidades de pérdida (agua de reposición) en la zona de lavado 5. La fase líquida en exceso del circuito del agua de lavado no se conduce directamente al circuito de agente de absorción, sino que se proporciona a través del conducto 26 por encima de la zona de lavado 6. La fase acuosa que se desvía de la zona de lavado 6 fluye en el interior de la columna de absorción 2 hacia la zona de absorción 3.

15 La figura 3 muestra otra forma de realización de la invención. En la figura 3, los números de referencia iguales tienen el mismo significado que en la figura 2. El gas tratado que abandona la columna de absorción 2 se alimenta a través del conducto 33 a una columna de lavado 27 y se lava con una solución acuosa ácida que se recircula por bombeo a través de la bomba 28 y el conducto 29. La solución acuosa ácida extenuada se descarga a través del conducto 32. Se conduce solución acuosa ácida nueva a través del conducto 30. El gas tratado abandona la instalación a través del conducto 31.

### Ejemplo comparativo 1

20 Se usó una instalación de acuerdo con la figura 1. La columna de absorción presentaba un diámetro de 600 mm; como módulos se usaron una empaquetadura estructurada con una superficie específica de 250 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. Por encima de la entrada del agente de absorción estaba instalada una zona de lavado para el lavado con agua con reciclado y refrigeración. La altura del lecho de la zona de lavado ascendía a 3 m.

25 Se usó una solución acuosa al 32 % en peso de monoetanolamina como agente de absorción básico, que fluía con 40 °C. A la columna de absorción se alimentó gas de humo (1563 kg/h) con una temperatura de 40 °C y un contenido en agua del 3,6 % en volumen y un contenido en CO<sub>2</sub> del 14,0 % en volumen. En la instalación se separó el 90 % del CO<sub>2</sub> alimentado. La cantidad de agua de lavado recirculada por bombeo ascendía a 5500 kg/h y el agua de lavado se enfrió hasta 41 °C. De agua de reposición se alimentó a la instalación 34 kg/h. La temperatura del gas por encima de la sección de absorción ascendía a 67 °C y se enfrió por medio del lavado con agua hasta 41 °C.

30 El contenido en monoetanolamina en el agua de lavado se determinó con un cromatógrafo de gases y ascendía al 0,8 % en peso.

### Ejemplo 2

35 Se usó una instalación de acuerdo con la figura 2. Por encima de la entrada del agente de absorción estaba instalada una primera zona de lavado (sin reciclado) con una altura de 4,5 m, por encima de la primera zona de lavado estaba instalada una segunda zona de lavado con una altura de 3 m para el lavado con agua con reciclado y refrigeración.

40 La cantidad de gas de humo ascendía a 1540 kg/h con un contenido en agua del 3,6 % en volumen y un contenido en CO<sub>2</sub> del 14 % en volumen, del que se separa el 90 % como en el ejemplo comparativo 1. El contenido en monoetanolamina en el agente de absorción ascendía al 27 % en peso. Se hicieron recircular en la segunda zona de lavado 5000 kg/h de agua de lavado y se enfriaron hasta 39 °C. De agua de reposición se alimentaron 28 kg/h a la segunda zona de lavado. Mediante el enfriamiento del gas en la segunda zona de lavado (de 63,5 °C a 39 °C) se condensó adicionalmente agua. Un flujo de volumen de 188 kg/h de agua se condujo a la primera zona de lavado.

Con esta configuración no pudo detectarse monoetanolamina en el agua de lavado reciclada por medio del cromatógrafo de gases. El límite de detección ascendía al 0,01 % en peso.

45 Los distintos contenidos en monoetanolamina en el agua de lavado reciclada están en correlación con contenidos correspondientes de monoetanolamina en el flujo de fluido tratado, es decir el flujo de fluido tratado que abandona la columna de absorción contenía en el ejemplo 2 significativamente menos monoetanolamina que en el ejemplo comparativo 1.

50 Por medio de un modelo de simulación se realizaron cálculos para las dos configuraciones (ejemplo comparativo 1 y ejemplo 2). La base del modelo de simulación es un modelo termodinámico a base del planteamiento de NRTL-electrolito según Chen *et al.* (Chen, C.C.; Evans, L.B.: A local Composition Model for the Excess Gibbs Energy of Aqueous Electrolyte Solutions, *AIChE J.* (1986) 32(3), 444), por medio del cual pueden describirse los equilibrios de fases para este sistema. La simulación de los procesos de absorción se describe por medio de un planteamiento basado en la transferencia de sustancias; ciertos detalles con respecto a esto se han descrito por Asprión (Asprión, N.: Nonequilibrium Rate-Based Simulation of Reactive Systems: Simulation Model, Heat Transfer, and Influence of Film Discretization, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2006) 45(6), 2054-2069).

**Ejemplo comparativo 3**

Este ejemplo se basa en la configuración de instalación del ejemplo comparativo 1. La columna de absorción está equipada con una empaquetadura estructurada con una superficie geométrica de  $250 \text{ m}^2/\text{m}^3$  y tiene un diámetro de 600 mm. La zona de lavado con reciclado y refrigeración tiene una altura de empaquetadura de 3 m.

- 5 La simulación se basa en los siguientes valores: se proporcionan 1540 kg/h de gas de humo con una composición del 14 % en volumen de  $\text{CO}_2$  y el 3,6 % en volumen de agua, el 5,5 % en volumen de oxígeno y el 76,9 % en volumen de nitrógeno con  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  en la columna de absorción. Allí se separa el 90 % del dióxido de carbono en contracorriente con una solución acuosa al 29,3 % en peso de monoetanolamina. El agente de absorción regenerado afluye con una temperatura de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . El agua de lavado reciclada se enfría hasta  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . De agua de reposición se requieren 38 kg/h. Se calcula con esta configuración un contenido residual de 5 ppm/v de MEA en la salida del lavado con agua.
- 10

**Ejemplo 4:**

- Este ejemplo se basa en la configuración de instalación del ejemplo 2. Por encima de la entrada del agente de absorción estaba instalada una primera zona de lavado (sin reciclado) con una altura de 4,5 m, por encima de la primera zona de lavado estaba instalada una segunda zona de lavado con una altura de 3 m para el lavado con agua con reciclado y refrigeración.
- 15

- En la primera zona de lavado se proporcionan en contracorriente con respecto al gas 209 kg/h de agua de lavado que corresponden a la cantidad del agua de reposición proporcionada en la segunda zona de lavado y del agua condensada mediante el enfriamiento del gas. Con ello se obtiene un contenido en monoetanolamina en el gas que sale de 40 ppb/v. La carga de líquido en la primera zona de lavado asciende a  $0,7 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{h})$  y se encuentra por consiguiente por encima del límite de desrreticulación de la empaquetadura estructurada (indicaciones de fabricante:  $0,2 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{h})$ ; fuente: prospecto de Sulzer).
- 20

**Ejemplo comparativo 5**

- En la configuración de instalación del ejemplo 4 se cambian las zonas de lavado. Por encima de la entrada del agente de absorción se encuentra una primera zona de lavado con reciclado y refrigeración con una altura de 3 m, por encima de la primera zona de lavado se encuentra una segunda zona de lavado con una altura de 3 m (sin reciclado). El gas con bajo contenido en  $\text{CO}_2$  se conduce en primer lugar por la primera zona de lavado y a continuación en contracorriente con respecto al agua de reposición por la segunda zona de lavado. Para la segunda zona de lavado resulta tan sólo una carga de líquido de  $0,1 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{h})$ . Ésta se encuentra por debajo del límite de desrreticulación de la empaquetadura usada y con ello no puede garantizarse una humectación suficiente o una humectación uniforme y por consiguiente una eficacia de separación.
- 25
- 30

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la separación de gases ácidos de un flujo de fluido, en el que
  - a) se trata el flujo de fluido en una zona de absorción con un agente de absorción que comprende una solución acuosa al menos de una amina,
  - b) se conduce el flujo de fluido tratado por al menos dos zonas de lavado y se trata con una fase acuosa no ácida para transferir amina arrastrada y/o productos de descomposición de amina arrastrados al menos parcialmente a la fase acuosa, reciclándose la fase acuosa a través de al menos una zona de lavado y conduciéndose la fase acuosa sin reciclado por al menos una zona de lavado,
- 5 en el que una primera zona de lavado está dispuesta por encima de la zona de absorción y una segunda zona de lavado está dispuesta por encima de la primera zona de lavado, en el que se recicla la fase acuosa a través de la segunda zona de lavado, se conduce un flujo parcial de la fase acuosa reciclada a través de la segunda zona de lavado por la primera zona de lavado y se combina la fase acuosa que sale de la primera zona de lavado con el agente de absorción en la zona de absorción y se enfría la fase acuosa reciclada a través de la segunda zona de lavado.
- 10
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que las zonas de lavado presentan cargas, empaquetaduras y/o platos.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que la zona de absorción está dispuesta en una columna de absorción y al menos una zona de lavado está configurada como sección de la columna de absorción dispuesta por encima de la zona de absorción.
- 20 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que la zona de absorción está dispuesta en una columna de absorción y al menos una zona de lavado está dispuesta en una columna de lavado distinta de la columna de absorción.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que se alimenta agua de alimentación en la segunda zona de lavado.
- 25 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que se regenera el agente de absorción cargado en un dispositivo de rectificación mediante calentamiento con evaporación parcial del agente de absorción, liberándose los gases ácidos al menos parcialmente.
7. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que se regenera el agente de absorción cargado en un dispositivo de rectificación mediante calentamiento con evaporación parcial del agente de absorción, liberándose los gases ácidos al menos parcialmente, y se enfrían los gases ácidos liberados para condensar el vapor de agua arrastrado al menos parcialmente y se usa el condensado al menos parcialmente como agua de alimentación.
- 30 8. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el agua de alimentación comprende al menos parcialmente agua nueva.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la cantidad de agua nueva corresponde esencialmente a la cantidad de pérdida de agua del circuito de agente de absorción.
- 35 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el flujo de fluido tratado se lava a continuación con una solución acuosa ácida.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que se conduce el flujo de fluido tratado por una zona de lavado, a través de la cual se recicla la solución acuosa ácida.
- 40 12. Procedimiento según las reivindicaciones 10 u 11, en el que como solución acuosa ácida se usa un agua de proceso ácida procedente del tratamiento de gases que contienen dióxido de azufre.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la amina comprende al menos una amina primaria o secundaria.
- 45 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la amina comprende al menos una alcanolamina y/o al menos un derivado de piperazina.

FIG. 1

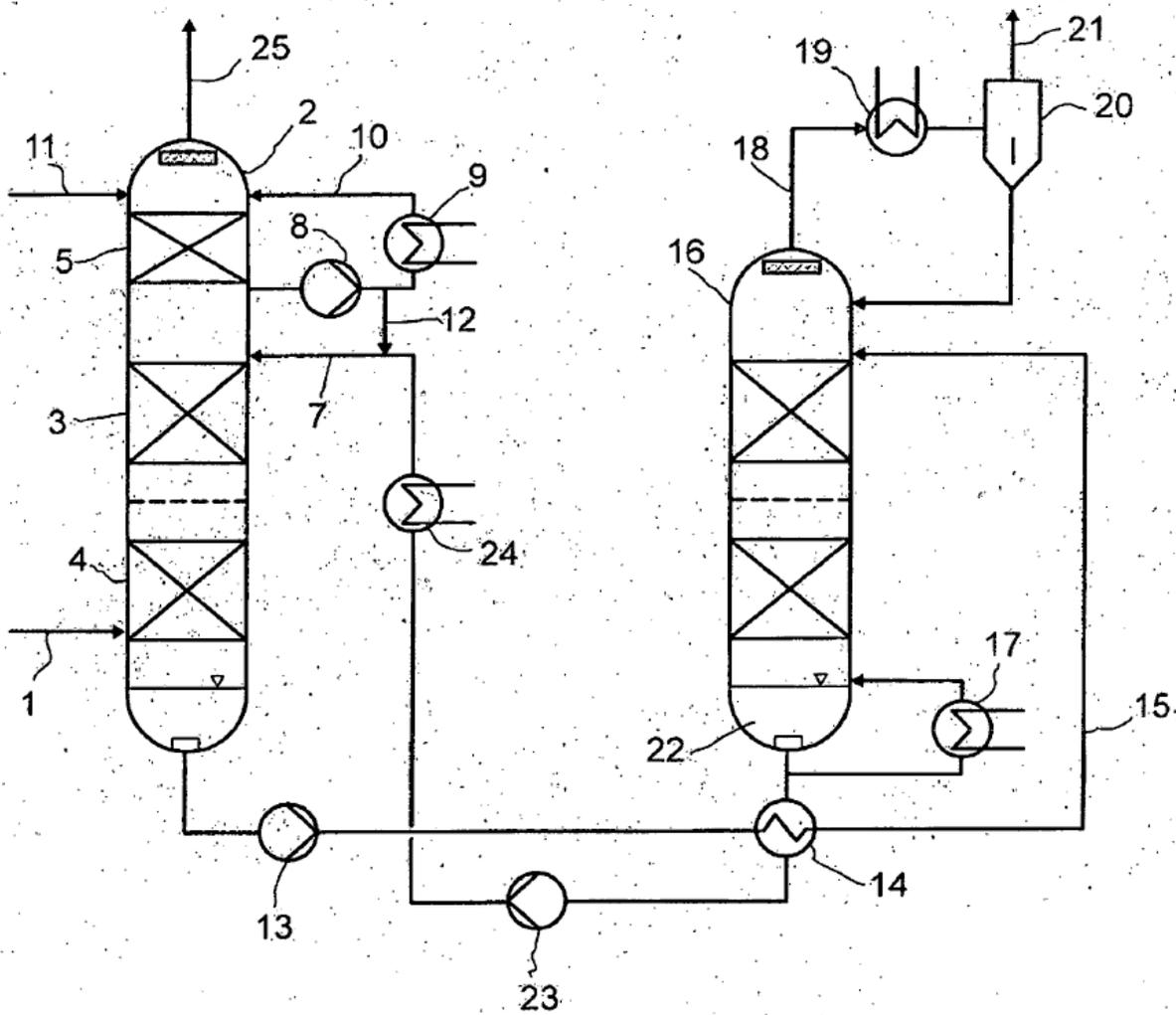


FIG.2

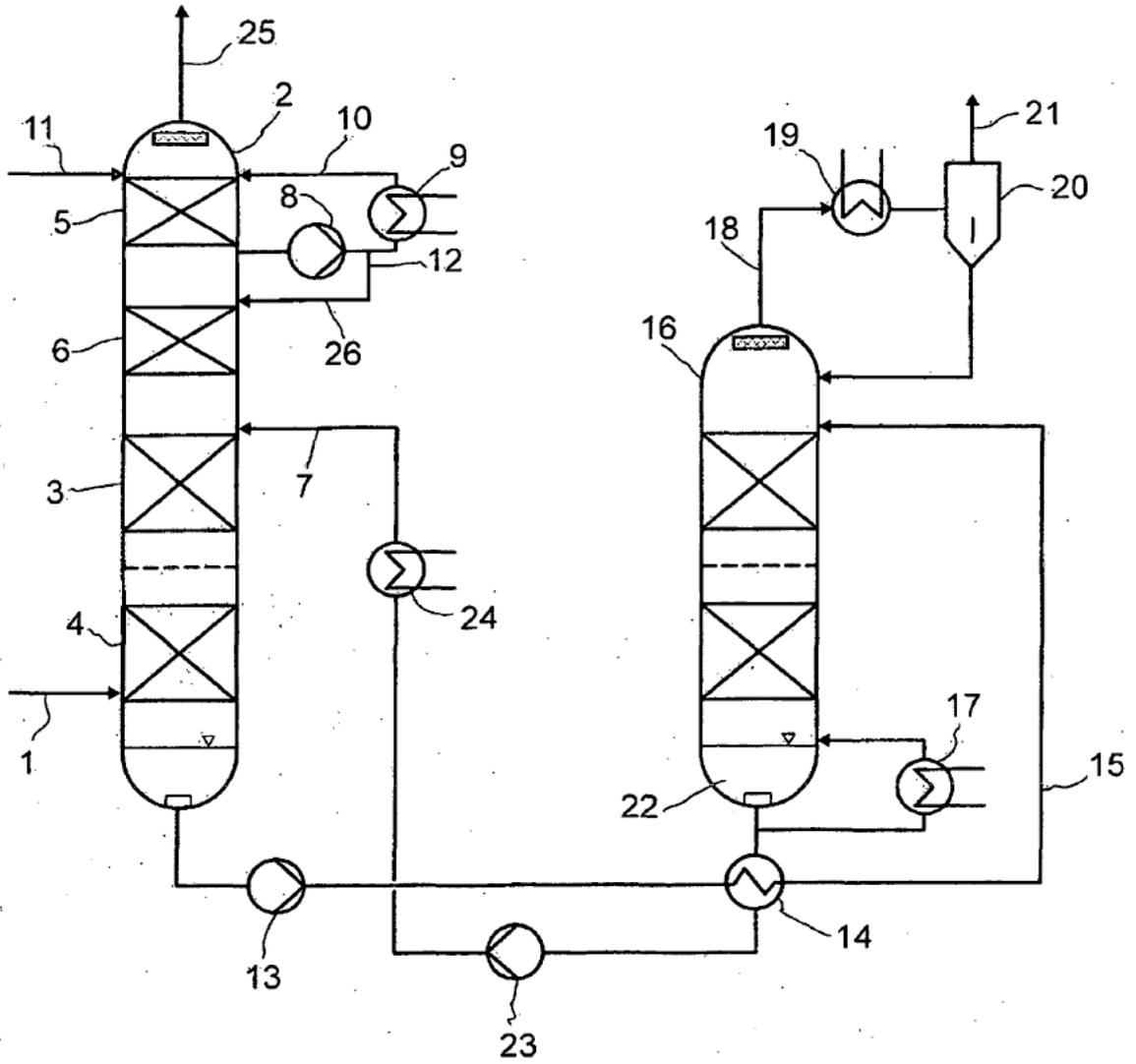


FIG.3

