

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 241**

51 Int. Cl.:

B01D 53/14 (2006.01)

C07D 211/58 (2006.01)

C10K 1/00 (2006.01)

C10L 3/10 (2006.01)

F23J 15/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2011 E 11782601 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2015 EP 2637766**

54 Título: **Medio de absorción con contenido en aminas, procedimiento y dispositivo para la absorción de gases ácidos a partir de mezclas gaseosas**

30 Prioridad:

10.06.2011 DE 102011077377

12.11.2010 DE 102010043838

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

21.09.2015

73 Titular/es:

EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)

Rellinghauser Strasse 1-11

45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

SEILER, MATTHIAS;

SCHNEIDER, ROLF;

ROLKER, JÖRN;

DEMBKOWSKI, DANIEL;

NEUMANN, MANFRED;

WITTHAUT, DANIEL;

KEUP, MICHAEL;

BREHME, VOLKER y

IRFAN, MUHAMMAD

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 546 241 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

Medio de absorción con contenido en aminas, procedimiento y dispositivo para la absorción de gases ácidos a partir de mezclas gaseosas

5 La invención describe un procedimiento para la absorción de gases ácidos a partir de una mezcla gaseosa, así como medios de absorción y un dispositivo para llevar a cabo este procedimiento.

En numerosos procesos industriales y químicos aparecen corrientes gaseosas que presentan un contenido indeseado de CO₂ y/o de otros gases ácidos, y cuyo contenido debe ser minimizado o bien eliminado para el tratamiento ulterior o para el transporte.

10 En el caso de estas corrientes gaseosas se trata, por ejemplo, de gas natural, gas de síntesis de aceite pesado, gas de refinería o corrientes de hidrocarburos licuadas. También gases de reacción que se forman en la oxidación parcial de materiales orgánicos tales como, por ejemplo, carbón o petróleo, pueden presentar CO₂ y/u otros gases ácidos. También en el caso de biogases, el contenido en CO₂ y/o gases ácidos es a menudo indeseado, que pueden formarse a partir de materiales residuales fermentables, con contenido en biomasa, tales como, por ejemplo, lodo de clarificación, bio-residuos, restos de comida, fertilizantes industriales (abono líquido, estiércol), partes vegetales así como plantas energéticas cultivadas. De manera similar se comporta con gases de escape procedentes de procesos de combustión tales como, por ejemplo, gases de humo de procesos de centrales de energía eléctrica. De estas distintas corrientes gaseosas debe minimizarse el contenido en CO₂ y/o gases ácidos por los motivos más diversos. Junto a la reducción de la emisión de dióxido de carbono que se considera como causa principal del así llamado efecto invernadero, los gases ácidos son a menudo venenos de catalizador en procesos consecutivos de reacción, cooperan en la corrosión o reducen el poder calorífico (p. ej., en el gas natural). Otro aspecto es que para algunos procesos se requiere dióxido de carbono como precursor.

25 A escala industrial, para la absorción de CO₂ a partir de una mezcla gaseosa se emplean habitualmente disoluciones acuosas de alcanolaminas como medio de absorción. El medio de absorción cargado es regenerado mediante calentamiento, alivio de presión a una presión más baja o destilación por arrastre, siendo desorbido el dióxido de carbono. Después del proceso de regeneración, el medio de absorción puede utilizarse de nuevo. Estos procedimientos se describen, por ejemplo, en Rolker, J.; Arlt, W.; "Abtrennung von Kohlendioxid aus Rauchgasen mittels Absorption" en Chemie Ingenieur Technik 2006, 78, páginas 416 a 424, así como en Kohl, A. L.; Nielsen, R. B., "Gas Purification" 5ª ed., Gulf Publishing, Houston 1997.

30 Estos procedimientos tienen el inconveniente de que para la separación de CO₂ mediante absorción y subsiguiente desorción, se requiere relativamente mucha energía, y de que en la desorción sólo se desorbe de nuevo una parte del CO₂ absorbido, de modo que en un ciclo a base de absorción y desorción, la porción de la alcanolamina utilizada para la absorción de CO₂ es pequeña. Además de ello, los medios de absorción utilizados son fuertemente corrosivos y, en la absorción de CO₂ a partir de mezclas gaseosas con contenido en oxígeno, se ven sometidos a una degradación oxidativa perturbadora.

35 El documento US 7.419.646 describe un procedimiento para la desacidificación de gases de escape, en el que se utiliza un medio de absorción que en la absorción del gas ácido forma dos fases separables entre sí. Como compuesto reactivo para la absorción de un gas ácido se menciona en la columna 6, entre otros, 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina. El procedimiento del documento US 7.419.646 tiene el inconveniente de que son necesarios aparatos adicionales para la separación de las dos fases que resultan durante la absorción.

40 El documento DD 266 799 describe un procedimiento para la purificación de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, en el que CO₂ se introduce en una disolución de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina en agua y acetona, y la sal que precipita, mediante calentamiento hasta 90 a 200°C, se descompone de nuevo en CO₂ y 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

45 El documento WO 2010/089257 describe un medio de absorción para la absorción de CO₂ a partir de una mezcla gaseosa, presentando el medio de absorción agua y al menos una 4-(dialquilamino)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina o 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina. El empleo de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina tiene a menudo el inconveniente de que estos procedimientos se distinguen por bajas carreras de CO₂, condicionado por que se ha de transportar en el procedimiento una elevada corriente másica de medio de absorción y también se debe de nuevo regenerar en el desorbido.

50 El documento WO 2009/156271 describe un medio de absorción para la absorción de gases ácidos a partir de corrientes de fluidos, en particular de gases de humo. El medio de absorción presenta para ello una oligoamina y una alcanolamina primaria o secundaria. La 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina puede añadirse como activador al medio de absorción. Las aminas primarias presentan, por norma general, elevadas entalpías de absorción, condicionadas por ellas son elevadas potencias del evaporador en la desorción.

El documento WO 2008/015217 describe un procedimiento para la separación de CO₂ a partir de mezclas gaseosas, así como un correspondiente dispositivo para ello. Para ello, se emplea un agente absorbente con al menos una amina secundaria y/o al menos terciaria, como amina secundaria se enumera, entre otras, 2,2,6,6-tetrametilpiperidina. También en este caso, condicionado por menores carreras de CO₂, se han de transportar mayores corrientes másicas de medio de absorción en el procedimiento, las cuales también deben ser de nuevo regeneradas en el desorbedor. Además, existe el riesgo de que después de la absorción se pueda producir una precipitación.

El Institut Francais du Petrole describe en las publicaciones US 2009/0199709, FR 2900841 y US 2007/0286783 un medio de absorción que presenta, entre otras, 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina y/o 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidina como amina. La 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina puede añadirse al medio de absorción también como activador. En este caso resultan los mismos inconvenientes que los mencionados ya para el documento WO 2010/089257.

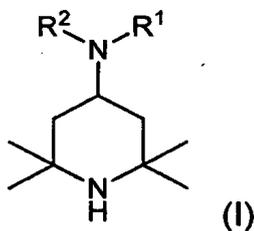
El documento EP 0 302 020 A describe un procedimiento para la preparación de 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilaminas, así como su uso para la preparación de fotoestabilizadores para polímeros.

Por lo tanto misión de la presente invención era habilitar un procedimiento mejorado y, por consiguiente, más rentable.

Sorprendentemente, se encontró un procedimiento para la absorción de gases ácidos a partir de una mezcla gaseosa, mediante la puesta en contacto de la mezcla gaseosa con un medio de absorción, el cual se caracteriza por que el medio de absorción presenta una amina (A) de la fórmula (I). El medio de absorción de acuerdo con la invención se distingue, con respecto a los procedimientos conformes al estado de la técnica, por su capacidad mejorada de unir gases ácidos, en particular CO₂, de modo que en conjunto se pueda alcanzar una mayor carrera de CO₂. Esto ofrece la posibilidad de poder dimensionar en un tamaño más pequeño los elementos componentes de la instalación en el procedimiento de acuerdo con la invención. Así, por ejemplo, pueden emplearse bombas, recipientes, tuberías y columnas de absorción o bien desorción con un menor diámetro en el procedimiento de acuerdo con la invención. En virtud de las propiedades del medio de absorción de acuerdo con la invención pueden emplearse también cantidades menores de medio de absorción en el procedimiento de acuerdo con la invención. Por consiguiente, también las partes componentes del tanque de tampón pueden dimensionarse en un tamaño más pequeño. En virtud de las cantidades reducidas de medio de absorción empleado, puede reducirse también el consumo de energía, dado que se necesita menos energía para la etapa de procedimiento desorción.

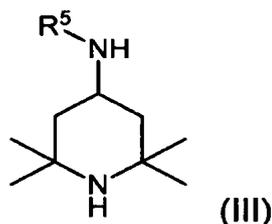
Además, la energía a aplicar para la disociación del CO₂ absorbido es menor que la del estado de la técnica. Además de ello, pudo observarse, de manera totalmente inesperada, un efecto sinérgico cuando se emplea un medio de absorción que presenta tanto una amina (A) de la fórmula (I) como también una amina (B) de la fórmula (III). La carrera de CO₂ medida en este caso es mayor que la media aritmética de las carreras de CO₂ medidas para los medios de absorción, en cada caso con sólo una de estas aminas.

Por consiguiente, objeto de la invención es un procedimiento para la absorción de un gas ácido a partir de una mezcla gaseosa mediante la puesta en contacto de la mezcla gaseosa con un medio de absorción, el cual se caracteriza por que se emplea un medio de absorción que presenta al menos agua como disolvente y al menos una amina (A) de la fórmula (I)



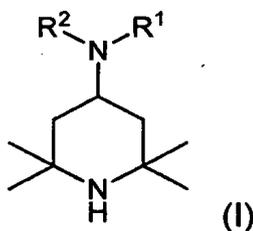
con R^1 = radical alifático con 2 a 6 átomos de carbono y con al menos un grupo amino,
 R^2 = hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₄ o un radical R¹.

Además, es objeto de la invención un medio de absorción que presenta al menos agua como disolvente, al menos una amina (A) de la fórmula (I) y adicionalmente otra amina (B) de la fórmula (III)



5 con R⁵ = grupo alquilo C₁₋₆, preferiblemente grupo butilo, así como un dispositivo para la separación de gases ácidos a partir de una mezcla gaseosa, que comprende una unidad de absorción, una unidad de desorción y un medio de absorción conducido en circuito, que se caracteriza por que comprende un medio de absorción de acuerdo con la invención.

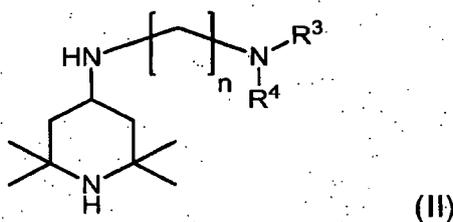
El procedimiento de acuerdo con la invención para la absorción de un gas ácido a partir de una mezcla gaseosa mediante la puesta en contacto de la mezcla gaseosa con un medio de absorción, se caracteriza por que se emplea un medio de absorción que presenta al menos agua como disolvente y al menos una amina (A) de la fórmula (I)



10 con R¹ = radical alifático con 2 a 6 átomos de carbono y con al menos un grupo amino,
R² = hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₄ o un radical R¹.

Preferiblemente, el medio de absorción empleado presenta una amina (A) de la fórmula (I), en donde R² es hidrógeno.

Preferiblemente, el medio de absorción empleado presenta una amina (A) de la fórmula (II)

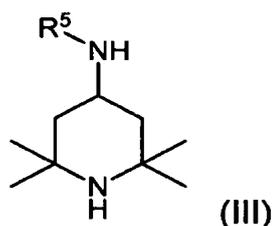


15 con R³ = hidrógeno o grupo alquilo C₁₋₄, preferiblemente hidrógeno o grupo metilo, de manera particularmente preferida grupo metilo,
R⁴ = grupo alquilo C₁₋₄, preferiblemente grupo alquilo C₁₋₂, de manera particularmente preferida grupo metilo,
20 n = 2 a 4, preferiblemente 2 a 3, y de manera particularmente preferida 3.

De manera particularmente preferida, el medio de absorción empleado presenta una amina (A) de la fórmula (II) con R³, R⁴ = metilo y n = 3.

En el marco de esta invención los grupos alquilo pueden estar sustituidos o no sustituidos y, además, los grupos alquilo C₃₋₄ pueden ser lineales o ramificados.

25 El medio de absorción empleado en el procedimiento de acuerdo con la invención puede presentar, junto a la amina (A), otra amina (B) de la fórmula (III)



con R⁵ = grupo alquilo C₁₋₆, preferiblemente grupo alquilo C₃₋₅, y de manera particularmente preferida, grupo butilo,

5 En el marco de esta invención los grupos alquilo pueden estar sustituidos o no sustituidos y, además los grupos alquilo C₃₋₆ pueden ser lineales o ramificados. El sustituyente de tipo R⁵ está preferiblemente no sustituido, preferiblemente es un grupo butilo no sustituido y de manera particularmente preferida es un grupo n-butilo no sustituido.

10 El medio de absorción empleado en el procedimiento de acuerdo con la invención presenta al menos agua como disolvente. El medio de absorción empleado puede contener, sin embargo, además, otro disolvente físico (C). Esto es ventajoso con el fin de aumentar todavía más la carga del medio de absorción con los gases ácidos en el caso de una presión parcial elevada del gas ácido, en particular de CO₂. De este modo se puede reducir de nuevo la corriente másica de medio de absorción. Al mismo tiempo se puede llevar a cabo una regeneración energéticamente más favorable, en donde se puede realizar una regeneración no sólo ya térmicamente, sino también de forma alternativa o bien de apoyo mediante una evaporación instantánea ("flash") (disminución de la presión).

15 La elección del disolvente (C) y el contenido del disolvente (C) en el medio de absorción empleado se orienta según diferentes criterios tales como, por ejemplo, la composición de la mezcla gaseosa a purificar (p. ej., partes de componentes ácidos, parte de hidrocarburos), de la presión parcial presente de los gases ácidos a separar tales como, por ejemplo, CO₂, así como también de las especificaciones a cumplir del gas purificado mediante el procedimiento de acuerdo con la invención.

20 En una forma de realización particular del procedimiento de acuerdo con la invención, el contenido de disolvente (C), referido al medio de absorción empleado, asciende a 20 hasta 40% en peso. Esta forma de realización se adecúa particularmente cuando la presión parcial del gas ácido es particularmente elevada, preferiblemente asciende al menos a 20 bares, y las exigencias al gas purificado son asimismo elevadas, preferiblemente cuando la presión parcial del gas ácido debe ascender como máximo a 10 mbar en el gas purificado. De este modo, puede aumentarse de nuevo la carga del medio de absorción con los gases ácidos, esto conduce de nuevo a corrientes másicas más bajas de medio de absorción. La proporción de amina (A) asciende preferiblemente a 10 hasta 25% en peso, y la proporción de amina (B) asciende preferiblemente a 5 hasta 15% en peso, referido al medio de absorción empleado. De este modo, se hace posible una purificación de un gas, con el objetivo de alcanzar una presión parcial lo más baja posible del gas ácido. Además, la corriente másica empleada se reduce en el medio de absorción. Mediante la corriente másica reducida así como la proporción del disolvente físico puede alcanzarse una regeneración energéticamente más favorable del disolvente, dado que una parte del gas ácido puede ser separada a través de una evaporación instantánea. Adicionalmente, se puede regenerar todavía mediante un desorbedor, con el fin de continuar empobreciendo en gases ácidos al disolvente, pero a una demanda de vapor reducida en el evaporador del desorbedor.

35 Como disolvente (C) adicional, el medio de absorción empleado en el procedimiento de acuerdo con la invención puede presentar los disolventes físicos conocidos del lavado de gases tales como, por ejemplo, sulfolano, carbonato de propileno, pirrolidonas N-alquiladas (p. ej., N-metil-2-pirrolidona) y piperidonas N-alquiladas, dialquiléteres de polietilenglicol y mezclas de los mismos, amidas ácidas alifáticas (p. ej. N-formilmorfolina o N-acetilmorfolina), cianoacetato de metilo.

40 El disolvente (C) adicional puede presentar en el procedimiento de acuerdo con la invención también el efecto de un solubilizante. Mediante la adición de un disolvente (C) adicional se puede aumentar la temperatura a la que tiene lugar una separación de fases del agente de absorción cargado con gases ácidos. Esto significa, en particular, la subsiguiente desorción, ya que en este caso se trabaja a menudo también con un aumento de la temperatura y, por consiguiente, no son necesarias medidas técnicas del procedimiento particulares para un sistema multifase. La temperatura a la que se inicia la separación de fases es, en el caso de un medio de absorción que presenta exclusivamente agua y una amina (A) de la fórmula (I) mayor que en el caso de un agente de absorción que presenta exclusivamente agua y una amina (B) de la fórmula (II). El procedimiento de acuerdo con la invención tiene, por lo tanto, la ventaja de que la desorción de los gases ácidos o bien la regeneración del medio de absorción

5 puede tener lugar a temperaturas elevadas, sin que se manifieste una separación de fases. En función de los requisitos de la aplicación, mediante la formulación correspondientemente elegida del medio de absorción conforme a determinadas proporciones de las aminas (A), (B) y del disolvente (C) se puede elegir un procedimiento de regeneración favorecido. P. ej., cuando se ha de alcanzar un elevado grado de empobrecimiento de gases ácidos y se ha de utilizar un equipo de la instalación vigente con columna de desorbedor, puede elegirse una composición en la que no se segregue el medio de absorción cargado con gases ácidos.

10 Además, la composición del medio de absorción puede elegirse de manera que en el caso de un aumento de la temperatura se ajuste una segregación del medio de absorción cargado con gases ácidos en una fase acuosa y una fase orgánica. Este caso puede ofrecer ventajas adicionales en la regeneración, ya que es suficiente una evaporación instantánea energéticamente más favorable, y el medio de absorción cargado con gases ácidos puede ser liberado en una evaporación instantánea a un aumento de temperatura moderado del gas ácido, en particular CO₂.

Preferiblemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención se emplea un medio de absorción que presenta

15 60 a 80% en peso de agua y eventualmente disolvente (C),
1 a 40% en peso de la amina (A) y
0 a 39% en peso de la amina (B).

Preferiblemente, el medio de absorción empleado presenta

20 65 a 75% en peso de agua y eventualmente disolvente (C),
10 a 20% en peso de la amina (A) y
25 a 5% en peso de la amina (B).

De manera particularmente preferida, el medio de absorción empleado presenta

25 65 a 75% en peso de agua,
10 a 20% en peso de la amina (A) de la fórmula (II) con R³, R⁴ = metilo y n = 3 y
25 a 5% en peso de la amina (B) de la fórmula (III) con R⁵ = n-propilo o n-butilo.

Con esta composición puede ajustarse, para el medio de absorción cargado con gases ácidos, una temperatura de segregación en el intervalo de 85 a 110°C.

El medio de absorción empleado en el procedimiento de acuerdo con la invención puede presentar también aditivos de comportamiento tales como, por ejemplo, inhibidores de la corrosión, activadores, aditivos fomentadores de la humectación y/o antiespumantes.

30 Como inhibidores de la corrosión pueden utilizarse en el procedimiento de acuerdo con la invención todas las sustancias que son conocidas por el experto en la materia para procedimientos para la absorción de CO₂ utilizando alcanolaminas como inhibidores de la corrosión adecuados, en particular los inhibidores de la corrosión descritos en el documento US 4.714.597.

35 La cantidad de inhibidores de la corrosión que presenta preferiblemente el medio de absorción empleado en el procedimiento de acuerdo con la invención está claramente reducida con respecto a procedimientos conformes al estado de la técnica, dado que el medio de absorción empleado en el procedimiento de acuerdo con la invención es claramente menos corrosivo frente a materiales metálicos que la monoetanolamina empleada a menudo conforme al estado de la técnica.

40 Como aditivo fomentador de la humectación se utilizan preferiblemente uno o varios tensioactivos del grupo de los tensioactivos no iónicos, tensioactivos de iones híbridos y tensioactivos catiónicos.

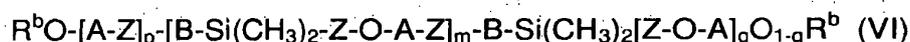
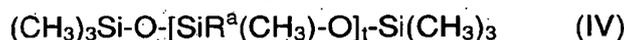
Tensioactivos no iónicos adecuados son alcoxilatos de alquilamina, amidoaminas, alcanolamidas, óxidos de alquilfosfinas, alquil-N-glucomidas, alquilglucósidos, ácidos biliares, alcoxilatos de alquilo, ésteres de sorbitán, etoxilatos de ésteres de sorbitán, alcoholes grasos, etoxilatos de ácidos grasos, etoxilatos de ésteres y poliétersiloxanos.

45 Tensioactivos de iones híbridos adecuados son betainas, alquilglicinas, sultainas, anfopropionatos, anfoacetatos, aminóxidos terciarios y silicobetainas.

Tensioactivos catiónicos adecuados son sales de amonio cuaternario con uno o dos sustituyentes con 8 a 20 átomos de carbono, en particular correspondientes sales de tetraalquilamonio, sales de alquilpiridinio, esterquats, quats de diamidoamina, quats de imidazolinio, quats de alcoxialquilo, quats de bencilo y quats de silicona.

En una forma de realización preferida, el aditivo fomentador de la humectación comprende uno o varios tensioactivos no iónicos de la fórmula general $R(OCH_2CHR')_mOH$, con m de 4 a 40, en donde R es un radical alquilo con 8 a 20 átomos de carbono, un radical alquilarilo con 8 a 20 átomos de carbono o un radical poli(óxido de propileno) con 3 a 40 unidades de óxido de propileno, y R' es metilo o preferiblemente hidrógeno.

- 5 En otra forma de realización preferida, el aditivo fomentador de la humectación comprende un copolímero de poliéter-polisiloxano que contiene más de 10% en peso de unidades $[Si(CH_3)_2O]$ y más de 10% en peso de unidades $[CH_2CHR''-O]$, en las que R'' es hidrógeno o metilo. Particularmente preferidos son copolímeros de poliéter-polisiloxano de las fórmulas generales (IV) a (VI):



10 en donde

- A es un radical bivalente de la fórmula $-[CH_2CHR^c-O]_r-$,
 B es un radical bivalente de la fórmula $-[Si(CH_3)_2-O]_s-$,
 Z es un radical alquileno bivalente, lineal o ramificado, con 2 a 20 átomos de carbono, y preferiblemente es $-(CH_2)_3-$,
 15 t = 1 a 30,
 m = 2 a 100,
 p, q = 0 ó 1
 r = 2 a 100,
 s = 2 a 100,
 20 R^a son de 1 a 5 de los radicales R^a , radicales de la fórmula general $-Z-O-A-R^b-$ y los restantes radicales R^2 son metilo,
 R^b es hidrógeno, un radical alquilo o un radical acilo alifático u olefínico con 1 a 20 átomos de carbono y
 R^c es hidrógeno o metilo.

- 25 Los aditivos fomentadores de la humectación son conocidos por el experto en la materia ya del estado de la técnica como aditivos para disoluciones acuosas y pueden prepararse según procedimientos conocidos por el estado de la técnica.

El medio de absorción empleado en el procedimiento de acuerdo con la invención puede presentar los denominados activadores. Mediante el empleo de activadores puede continuar mejorándose el efecto de separación deseado.
 30 Como activadores se emplean en el procedimiento de acuerdo con la invención preferiblemente aminas primarias o secundarias, no presentando éstas una estructura conforme a las fórmulas (I) a (III). Para ello se adecúan preferiblemente aminas que presentan una cinética rápida en relación con la unión de los gases ácidos, en particular del CO_2 . De manera particularmente preferida se emplean activadores elegidos de monoetanolamina, piperazina y 3-(metilamino)propilamina. El medio de absorción presenta en el procedimiento de acuerdo con la invención
 35 preferiblemente de 0 a 20% en peso de los activadores.

Por gases ácidos se han de entender compuestos que en la mezcla gaseosa a purificar se presentan, bajo las condiciones dadas, de forma gaseosa y en disolución acuosa presentan un valor del pH menor que 7. Gases ácidos típicos son, por ejemplo, dióxido de carbono (CO_2), sulfuro de hidrógeno (H_2S), dióxido de azufre (SO_2), oxosulfuro de carbono (COS), disulfuro de carbono (CS_2), cianuro de hidrógeno (HCN) y mercaptanos (RSH). El procedimiento
 40 de acuerdo con la invención se emplea preferiblemente para la separación de CO_2 a partir de una mezcla gaseosa.

Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención pueden purificarse mezclas gaseosas elegidas de gas natural, gas de síntesis, gases de escape de la combustión; gases de escape de procesos biológicos tales como compostajes, fermentaciones o instalaciones de clarificación; gases de escape de procesos de calcinación tales como la calcinación de cal y la producción de cemento; gases residuales de los procesos de altos hornos en la
 45 producción de hierro; así como gases residuales de procesos químicos, así como gases de escape de la producción de negro de carbono o de la producción de hidrógeno mediante reformado con vapor, en donde se separan los gases ácidos, en particular CO_2 .

El procedimiento de acuerdo con la invención se adecua preferiblemente para la separación de CO₂ a partir de gas natural, gas de síntesis, gases de humo o un gas de escape de la combustión, preferiblemente para la separación de CO₂ a partir de gas natural, gas de síntesis o un gas de escape de la combustión.

5 De manera particularmente preferida, en el procedimiento de acuerdo con la invención como mezcla gaseosa se emplea gas natural o gas de síntesis.

El contenido residual en CO₂ del gas, purificado mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, asciende, en el caso de gas natural del gaseoducto, preferiblemente a como máximo 2% en peso, en el caso de gas natural líquido preferiblemente a como máximo 50 ppm y en el caso del gas de síntesis preferiblemente a como máximo 500 ppm.

10 Para el procedimiento de acuerdo con la invención pueden utilizarse todos los aparatos adecuados para la puesta en contacto de una fase gaseosa con una fase líquida, con el fin de poner en contacto la mezcla gaseosa con el medio de absorción. Preferiblemente, se utilizan lavadores de gases o columnas de absorción conocidos del estado de la técnica, por ejemplo contactores de membrana, lavadores de corriente radial, lavadores de chorro, lavadores Venturi, lavadores por rotación-pulverización, columnas de cuerpos de relleno, columnas de empaquetamiento y
15 columnas de platos. De manera particularmente preferida se utilizan columnas de absorción en un funcionamiento en contracorriente.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, la absorción de los gases ácidos, en particular de CO₂, se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura del medio de absorción en el intervalo de 0 a 70°C, y preferiblemente de 20 a 60°C. En el caso de utilizar una columna de absorción en el funcionamiento en contracorriente, la temperatura del
20 medio de absorción asciende, de manera particularmente preferida, a 30 hasta 60°C a la entrada de la columna y a 35 hasta 70°C a la salida de la columna.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, la presión total de la mezcla gaseosa en la etapa del procedimiento de la absorción es de escasa importancia. Sin embargo, se ha manifestado ventajoso que la absorción de gases ácidos, en particular de CO₂, se lleve a cabo a una presión total de la mezcla gaseosa en el
25 intervalo de 0,8 a 50 bares, preferiblemente en el intervalo de 0,9 a 30 bares. En una forma de realización particularmente preferida, la absorción se lleva a cabo a una presión total de la mezcla gaseosa en el intervalo de 0,8 a 1,5 bares, en particular de 0,9 a 1,1 bares. Esta forma de realización particularmente preferida es aconsejable en el caso de la absorción de CO₂ a partir del gas de escape de la combustión de una central eléctrica sin compresión del gas de escape de la combustión.

30 La presión parcial del gas ácido, en particular del CO₂, varía con la mezcla gaseosa a purificar mediante el procedimiento de acuerdo con la invención. Así, la presión parcial de los gases ácidos en la mezcla gaseosa a purificar asciende a 0,1 bares hasta 60 bares en el caso del gas natural, a 0,1 bares hasta 35 bares en el caso del gas de síntesis y a 0,03 bares hasta 0,15 bares en el caso de gases de humo de centrales eléctricas.

35 En una forma de realización particularmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, la presión parcial del gas ácido, en particular del CO₂, asciende a 0,1 bares hasta 20 bares.

En otra forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, se presentan presiones parciales particularmente elevadas del gas ácido, en particular del CO₂, en la mezcla gaseosa, en particular presiones parciales de al menos 15 bares. En este caso, la proporción del disolvente físico (C) en el medio de absorción es de al menos 30% en peso.

40 Después de la etapa de procedimiento de la absorción, el medio de absorción cargado con el gas ácido, en particular con CO₂, que abandona el absorbedor puede ser monofásico o bifásico. Sin embargo, en el procedimiento de acuerdo con la invención la temperatura y la presión en la etapa de procedimiento de la absorción así como la composición del medio de absorción preferiblemente se eligen de manera que el medio de absorción, después de la absorción del gas ácido, en particular de CO₂, esté presente de forma monofásica, es decir, la absorción del gas
45 ácido en el medio de absorción no conduce a la precipitación de un sólido ni a la formación de dos fases líquidas. Esta forma de realización preferida en el procedimiento de acuerdo con la invención no requiere, por lo tanto, aparatos adicionales para una separación de fases y puede llevarse a cabo en los dispositivos conocidos del estado de la técnica para la absorción de CO₂ con alcanolaminas.

50 En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, el gas ácido absorbido en el medio de absorción, en particular CO₂, puede desorberse de nuevo mediante el aumento de la temperatura y/o mediante la reducción de la presión, y el medio de absorción puede utilizarse después de la desorción del gas ácido, en particular de CO₂, de nuevo para la absorción de gases ácidos. Mediante un proceso cíclico de este tipo a base de absorción y desorción, pueden separarse de la mezcla gaseosa, en su totalidad o en parte, los gases ácidos, en particular CO₂, y pueden obtenerse de forma separada de otros componentes de la mezcla gaseosa.

De forma alternativa o complementaria a un aumento de la temperatura y/o reducción de la presión, también puede llevarse a cabo una desorción mediante destilación por arrastre del medio de absorción cargado con gases ácidos, en particular CO₂, con un gas, por ejemplo nitrógeno o aire. Una desorción mediante destilación por arrastre con un gas tiene la ventaja, con respecto a una desorción en una columna de desorción, de una demanda energética más baja.

Cuando en el caso de la desorción de los gases ácidos se separa adicionalmente también agua del medio de absorción, a éste se le puede añadir eventualmente además agua antes del uso renovado para la absorción.

Para la desorción pueden utilizarse todos los aparatos que son conocidos del estado de la técnica para la desorción de un gas a partir de un líquido. Preferiblemente, la desorción se lleva a cabo en una columna de desorción. De forma alternativa o complementaria, la desorción de los gases ácidos, en particular de CO₂, puede llevarse a cabo también en una o varias etapas de evaporación instantánea.

En el caso de una desorción mediante el aumento de la temperatura, la desorción de los gases ácidos, en particular de CO₂ se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura del medio de absorción en el intervalo de 50 a 200°C, preferiblemente de 55 a 150°C y de manera particularmente preferida de 60 a 100°C. La temperatura en la desorción se encuentra en este caso preferiblemente en al menos 20°C, de manera particularmente preferida en al menos 50°C por encima de la temperatura en la absorción.

En la etapa de procedimiento de la desorción en el procedimiento de acuerdo con la invención, mediante reducción de la presión, la desorción de los gases ácidos, en particular de CO₂, se lleva a cabo preferiblemente a una presión total en la fase gaseosa en el intervalo de 0,01 a 10 bares, en particular de 0,1 a 5 bares. Preferiblemente, la desorción se lleva a cabo a una presión de al menos 1,5 bares, y de manera particularmente preferida de al menos 2 bares.

En el caso de una desorción mediante el aumento de la temperatura, la presión en la desorción de los gases ácidos, en particular de CO₂, puede ser también más elevada que en el caso de la absorción de los gases ácidos. En esta forma de realización, la presión en la desorción de los gases ácidos se encuentra preferiblemente en hasta 5 bares, de manera particularmente preferida en hasta 3 bares por encima de la presión en la absorción de los gases ácidos. Con esta forma de realización pueden comprimirse los gases ácidos separados de la mezcla gaseosa sin el empleo de energía mecánica a una presión mayor que la de la mezcla gaseosa.

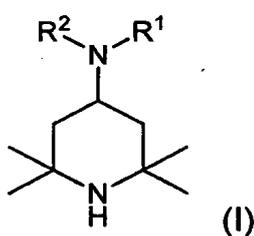
En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, el medio de absorción cargado con gases ácidos se libera primeramente, mediante disminución de la presión, en una o varias etapas de evaporación instantánea consecutivas, de los gases ácidos y, a continuación, se separa la porción todavía remanente de gases ácidos en una columna de desorción mediante destilación por arrastre, preferiblemente con un gas inerte tal como, por ejemplo, aire o nitrógeno. En la última etapa de evaporación instantánea, la presión puede reducirse hasta 1 a 5 bares, preferiblemente hasta 1 a 2 bares. Esta forma de realización tiene la ventaja de que la temperatura en el desorbedor puede elegirse más baja, preferiblemente de 60 a 100°C. Además, mediante la combinación de reducciones de presión y aumento de la temperatura, el medio de absorción puede liberarse eficazmente de los gases ácidos y se encuentra a disposición con casi la misma baja carga de CO₂ para la siguiente absorción de gases ácidos. De este modo puede reducirse la cantidad de medio de absorción en el proceso global.

En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, después de la absorción y en función de la temperatura y de la composición del medio de absorción, se forma un sistema líquido bifásico. La desorción de los gases ácidos o bien la regeneración del medio de absorción puede tener lugar en este caso también mediante una etapa de evaporación instantánea o mediante varias etapas de evaporación instantánea consecutivas. Antes de la reducción de presión en la evaporación instantánea se eleva en este caso la temperatura del medio de absorción. De este modo pueden separarse de nuevo del medio de absorción los gases ácidos tales como, por ejemplo, CO₂. Este tipo de regeneración es claramente más favorable desde un punto de vista energético que el funcionamiento de una columna de desorción. En este caso, se aconseja en el posterior transcurso del proceso tomar medidas adecuadas antes del absorbedor con el fin de llevar de nuevo al medio de absorción a una disolución homogénea. Para ello se adecúan, entre otros, mezcladores estáticos o recipientes con agitador o dispositivos de bombeo.

Preferiblemente, el medio de absorción se calienta, después de la puesta en contacto con la mezcla gaseosa, a una temperatura a la que tiene lugar una separación de fases en una fase líquida acuosa y en una fase líquida orgánica, y a partir de la mezcla bifásica resultante se desorbe gas ácido mediante destilación por arrastre con un gas inerte. Como gas inerte se adecúan en este caso todos los gases que, bajo las condiciones de la desorción, no pasan a formar parte de una reacción con las aminas (A) y (B), en particular nitrógeno y aire. Debido al escaso número de aparatos y de la escasa demanda energética, esta forma de realización tiene la ventaja de costes de inversión y de funcionamiento más bajos.

En otra forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, el medio de absorción puede calentarse, después de la puesta en contacto con la mezcla gaseosa, a una temperatura a la que tiene lugar una separación de fases en una fase líquida acuosa y en una fase líquida orgánica, y a partir de la fase líquida acuosa se desorbe gas ácido mediante reducción de la presión y/o aportación de calor. La fase líquida que resulta en este caso se reúne con la fase líquida orgánica obtenida en la separación de fases, y las fases líquidas reunidas se ponen de nuevo en contacto como medio de absorción con la mezcla gaseosa. En el caso de la separación de CO₂ a partir de gas natural o gas de síntesis, el calentamiento del medio de absorción cargado y la separación de fases se llevan a cabo preferiblemente a una presión a la que no se desorbe CO₂, y el CO₂ se desorbe sólo de la fase acuosa obtenida en la separación de fases. Con ello se puede mantener bajo el contenido de metano en el CO₂ desorbido mediante la separación de CO₂ del gas natural y se puede mantener bajo el contenido de hidrógeno y CO en el CO₂ desorbido durante la separación de CO₂ del gas de síntesis.

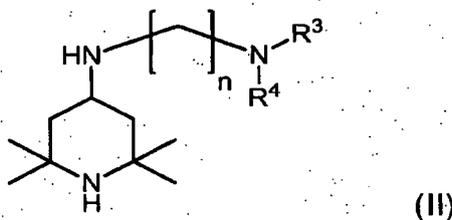
El medio de absorción con contenido en aminas de acuerdo con la invención presenta al menos agua como disolvente y al menos una amina (A) de la fórmula (I)



con R¹ = radical alifático con 2 a 6 átomos de carbono y con al menos un grupo amino,
R² = hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₄ o un radical R¹.

Preferiblemente, el medio de absorción de acuerdo con la invención es una amina (A) de la fórmula (I), en donde R² es hidrógeno.

Preferiblemente, el medio de absorción de acuerdo con la invención presenta una amina (A) de la fórmula (II)

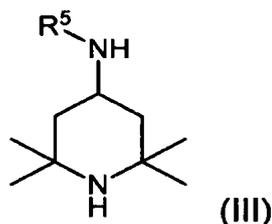


con R³ = hidrógeno o grupo alquilo C₁₋₄, preferiblemente hidrógeno o grupo metilo, de manera particularmente preferida grupo metilo,
R⁴ = grupo alquilo C₁₋₄, preferiblemente grupo alquilo C₁₋₂, de manera particularmente preferida grupo metilo,
n = 2 a 4, preferiblemente 2 a 3, y de manera particularmente preferida 3.

De manera particularmente preferida, el medio de absorción de acuerdo con la invención presenta una amina (A) de la fórmula (II) con R³, R⁴ = metilo y n = 3.

En el marco de esta invención los grupos alquilo pueden estar sustituidos o no sustituidos y, además, los grupos alquilo C₃₋₄ pueden ser lineales o ramificados.

El medio de absorción de acuerdo con la invención puede presentar, junto a la amina (A), otra amina (B) de la fórmula (III)



con R⁵ = grupo alquilo C₁₋₆, preferiblemente grupo alquilo C₃₋₅, y de manera particularmente preferida, grupo butilo,

5 En el marco de esta invención los grupos alquilo pueden estar sustituidos o no sustituidos y, además los grupos alquilo C₃₋₆ pueden ser lineales o ramificados. El sustituyente de tipo R⁵ está preferiblemente no sustituido, preferiblemente es un grupo butilo no sustituido y de manera particularmente preferida es un grupo n-butilo no sustituido.

10 El medio de absorción de acuerdo con la invención presenta al menos agua como disolvente. El medio de absorción de acuerdo con la invención puede contener, sin embargo, además, otro disolvente físico (C). Esto es ventajoso con el fin de aumentar todavía más la carga del medio de absorción con los gases ácidos en el caso de una presión parcial elevada del gas ácido, en particular de CO₂. De este modo se puede reducir de nuevo la corriente másica de medio de absorción. Al mismo tiempo se puede llevar a cabo una regeneración energéticamente más favorable, en donde se puede realizar una regeneración no sólo ya térmicamente, sino también de forma alternativa o bien de apoyo mediante una evaporación instantánea (disminución de la presión).

15 La elección del disolvente (C), como también el contenido del disolvente (C) en el medio de absorción de acuerdo con la invención se orienta según diferentes criterios tales como, por ejemplo, la composición de la mezcla gaseosa a purificar (p. ej., partes de componentes ácidos, parte de hidrocarburos), de la presión parcial presente de los gases ácidos a separar tales como, por ejemplo, CO₂, así como también de las especificaciones a cumplir del gas purificado mediante el procedimiento de acuerdo con la invención.

20 En una forma de realización particular del medio de absorción de acuerdo con la invención, el contenido de disolvente (C), referido al medio de absorción empleado, asciende a 20 hasta 40% en peso. Esta forma de realización se adecúa particularmente cuando la presión parcial del gas ácido es particularmente elevada, preferiblemente asciende al menos a 20 bares, y las exigencias al gas purificado son asimismo elevadas, preferiblemente cuando la presión parcial del gas ácido debe ascender como máximo a < 10 mbar en el gas purificado. De este modo, puede aumentarse de nuevo la carga del medio de absorción con los gases ácidos, esto conduce de nuevo a corrientes másicas más bajas de medio de absorción. La proporción de amina (A) asciende preferiblemente a 10 hasta 25% en peso, y la proporción de amina (B) asciende preferiblemente a 5 hasta 15% en peso, referido al medio de absorción de acuerdo con la invención. De este modo, se hace posible una purificación de un gas, con el objetivo de alcanzar una presión parcial lo más baja posible del gas ácido.

30 Como disolvente (C) adicional, el medio de absorción de acuerdo con la invención puede presentar los disolventes físicos conocidos del lavado de gases tales como, por ejemplo, sulfolano, carbonato de propileno, pirrolidonas N-alquiladas (p. ej., N-metil-2-pirrolidona) y piperidonas N-alquiladas, dialquiléteres de polietilenglicol y mezclas de los mismos, amidas ácidas alifáticas (p. ej. N-formilmorfolina o N-acetilmorfolina), cianoacetato de metilo.

Preferiblemente, el medio de absorción de acuerdo con la invención presenta

35 60 a 80% en peso de agua y eventualmente disolvente (C),
1 a 40% en peso de la amina (A) y
0 a 39% en peso de la amina (B).

Preferiblemente, el medio de absorción de acuerdo con la invención presenta

40 65 a 75% en peso de agua y eventualmente disolvente (C),
10 a 20% en peso de la amina (A) y
25 a 5% en peso de la amina (B).

De manera particularmente preferida, el medio de absorción de acuerdo con la invención presenta

65 a 75% en peso de agua,

10 a 20% en peso de la amina (A) de la fórmula (II) con R³, R⁴ = metilo y n = 3 y
25 a 5% en peso de la amina (B) de la fórmula (III) con R⁵ = n-propilo o n-butilo.

Con esta composición puede ajustarse, para el medio de absorción cargado con gases ácidos, una temperatura de segregación en el intervalo de 85 a 110°C.

5 El medio de absorción de acuerdo con la invención puede presentar también aditivos de comportamiento tales como, por ejemplo, inhibidores de la corrosión, activadores, aditivos fomentadores de la humectación y/o antiespumantes.

Como inhibidores de la corrosión, el medio de absorción de acuerdo con la invención puede presentar todas las sustancias que son conocidas por el experto en la materia para procedimientos para la absorción de CO₂ utilizando alcanolaminas como inhibidores de la corrosión adecuados, en particular los inhibidores de la corrosión descritos en el documento US 4.714.597.

La cantidad de inhibidores de la corrosión en el medio de absorción de acuerdo con la invención está claramente reducida con respecto a procedimientos conformes al estado de la técnica, dado que el medio de absorción de acuerdo con la invención es claramente menos corrosivo frente a materiales metálicos que la monoetanamina empleada a menudo conforme al estado de la técnica.

15 Como aditivo fomentador de la humectación, el medio de absorción de acuerdo con la invención presenta preferiblemente uno o varios tensioactivos del grupo de los tensioactivos no iónicos, tensioactivos de iones híbridos y tensioactivos catiónicos.

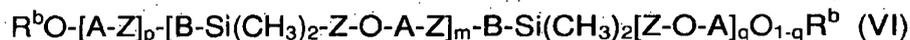
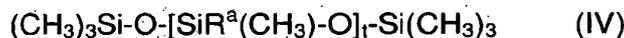
Tensioactivos no iónicos adecuados son alcoxilatos de alquilamina, amidoaminas, alcanolamidas, óxidos de alquilfosfinas, alquil-N-glucamidas, alquilglucósidos, ácidos biliares, alcoxilatos de alquilo, ésteres de sorbitán, etoxilatos de ésteres de sorbitan, alcoholes grasos, etoxilatos de ácidos grasos, etoxilatos de ésteres y poliétersiloxanos.

20 Tensioactivos de iones híbridos adecuados son betainas, alquilglicinas, sultainas, anfopropionatos, anfoacetatos, aminóxidos terciarios y silicobetainas.

Tensioactivos catiónicos adecuados son sales de amonio cuaternario con uno o dos sustituyentes con 8 a 20 átomos de carbono, en particular correspondientes sales de tetraalquilamonio, sales de alquilpiridinio, esterquats, quats de diamidoamina, quats de imidazolinio, quats de alcoialquilo, quats de bencilo y quats de silicona.

En una forma de realización preferida del medio de absorción de acuerdo con la invención, el aditivo fomentador de la humectación comprende uno o varios tensioactivos no iónicos de la fórmula general R(OCH₂CHR')_mOH, con m de 4 a 40, en donde R es un radical alquilo con 8 a 20 átomos de carbono, un radical alquilarilo con 8 a 20 átomos de carbono o un radical poli(óxido de propileno) con 3 a 40 unidades de óxido de propileno, y R' es metilo o preferiblemente hidrógeno.

En otra forma de realización preferida del medio de absorción de acuerdo con la invención, el aditivo fomentador de la humectación comprende un copolímero de poliéter-polisiloxano que contiene más de 10% en peso de unidades [Si(CH₃)₂O] y más de 10% en peso de unidades [CH₂CHR"-O], en las que R" es hidrógeno o metilo. Particularmente preferidos son copolímeros de poliéter-polisiloxano de las fórmulas generales (IV) a (VI):



en donde

A es un radical bivalente de la fórmula -[CH₂CHR^c-O]_t-,
B es un radical bivalente de la fórmula -[Si(CH₃)₂-O]_s-,
40 Z es un radical alquileo bivalente, lineal o ramificado, con 2 a 20 átomos de carbono, y preferiblemente es -(CH₂)₃-,
t = 1 a 30,
m = 2 a 100,

- 5 p, q = 0 ó 1
 r = 2 a 100,
 s = 2 a 100,
 R^a son de 1 a 5 de los radicales R^a, radicales de la fórmula general -Z-O-A-R^b- y
 los restantes radicales R^a son metilo,
 R^b es hidrógeno, un radical alquilo o un radical acilo alifático u olefínico con 1 a 20 átomos de carbono
 y
 R^c es hidrógeno o metilo.

10 Los aditivos fomentadores de la humectación son conocidos por el experto en la materia ya del estado de la técnica como aditivos para disoluciones acuosas y pueden prepararse según procedimientos conocidos por el estado de la técnica.

15 El medio de absorción de acuerdo con la invención puede presentar los denominados activadores. Mediante el empleo de activadores puede continuar mejorándose el efecto de separación deseado. Como activadores se emplean en el procedimiento de acuerdo con la invención preferiblemente aminas primarias o secundarias, no presentando éstas una estructura conforme a las fórmulas (I) a (III). Para ello se adecúan preferiblemente aminas que presentan una cinética rápida en relación con la unión de los gases ácidos, en particular del CO₂. De manera particularmente preferida se emplean activadores elegidos de monoetanolamina, piperazina y 3-(metilamino)propilamina. El medio de absorción de acuerdo con la invención presenta preferiblemente de 0 a 20% en peso de los activadores.

20 Un dispositivo de acuerdo con la invención para la separación de gases ácidos, en particular de CO₂ a partir de una mezcla gaseosa, comprende una unidad de absorción, una unidad de desorción y un medio de absorción de acuerdo con la invención conducido en circuito. Como unidad de absorción del dispositivo de acuerdo con la invención se adecúan los aparatos descritos arriba para la absorción en un procedimiento de acuerdo con la invención. Como unidad de desorción del dispositivo de acuerdo con la invención se adecúan los aparatos descritos
 25 para la desorción en un procedimiento de acuerdo con la invención. Preferiblemente, el dispositivo de acuerdo con la invención comprende una unidad de absorción y una unidad de desorción tal como son conocidas por el experto en la materia de dispositivos para la separación de gases ácidos, en particular de CO₂ a partir de una mezcla gaseosa utilizando una alcanolamina.

30 Los siguientes Ejemplos han de explicar con mayor detalle el procedimiento de acuerdo con la invención o bien el medio de absorción de acuerdo con la invención, sin que ésta deba limitarse a esta forma de realización.

Ejemplo 1 para la preparación de 4-(3-dimetilamino-propilamino)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (no de acuerdo con la invención)

35 1808,9 g (11,65 mol) de 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidona y 1191,1 g (11,66 mol) de N¹,N¹-dimetil-1,3-propandiamina se añaden conjuntamente en un reactor de 4 L y se agitan durante 2 horas a 60°C. A continuación, el agua de la reacción se separa por destilación en vacío. Después, la disolución de reacción se transfiere a un autoclave y se mezcla con 76 g de níquel Raney. El autoclave se aclara 3 veces, en cada caso con nitrógeno a 5 bares. A continuación, se lleva a cabo la hidrogenación mediante compresión repetida de hidrógeno a 50 bares, agitándose intensamente la mezcla de reacción durante todo el tiempo de reacción. A continuación, la mezcla de reacción se
 40 destila de forma fraccionada. El producto posee un punto de ebullición de 130°C a 4,5 mbar. Se pudieron aislar 2062 g del producto con una pureza del 98,6% y un rendimiento del 72% del teórico.

Ejemplos 2 – 12 para la carga con CO₂ y para la carrera de CO₂

45 En un sistema de aparatos termostatzado y provisto de regulación de la presión para la medición de equilibrios gas-líquido, se dispuso a temperatura constante un medio de absorción compuesto conforme a los datos en la Tabla 1 y se puso en contacto con dióxido de carbono gaseoso a presión constante, variándose la presión y la temperatura. En cada caso después de alcanzar el estado de equilibrio se determinó el contenido de CO₂ absorbido en el medio de absorción cargado y a partir del mismo se calculó el grado de carga como relación molar de CO₂ a amina en el medio de absorción cargado. Las temperaturas y presiones examinadas y los grados de carga determinados para ello están recopilados en la Tabla 2.

Tabla 1:

Medio de absorción	AM1	AM2	AM3	AM4	AM5	AM6	AM7
	<i>(% en peso)</i>						
Agua	70	50	70	70	70	70	70
Monoetanolamina	30	0	0	0	0	0	0

Metildietanolamina	0	50	0	0	0	0	0
n-butyl-TAD ¹ (amina (B))	0	0	30	0	15	27	0
TAT ² (amina (A))	0	0	0	30	15	3	0
EAE-TAD ³ (amina (A))	0	0	0	0	0	0	30
de acuerdo con la invención	no	no	no	si ⁴	si	si	si ⁴

¹ n-butyl-TAD: 4-(n-butilamino)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina

² TAT: 4-(3-dimetilamino-propilamino)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina o bien triacetoniatriamina

³ EAE-TAD: 4-(2-etilamino-etilamino)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina

⁴ procedimiento de acuerdo con la invención, medio de absorción no

5 **Tabla 2:**

Ejemplo	Medio de absorción	Temperatura (en °C)		Presión parcial de CO ₂ (en bares)		Carga (en mol de CO ₂ / mol de amina)		Carrera de CO ₂ (en mol de CO ₂ / mol de amina)
		AS ⁴	DS ⁵	AS ⁴	DS ⁵	AS ⁴	DS ⁵	
2	AM1	40	120	1	1	0,63	0,4	0,23
3	AM1	40	120	3	1	0,7	0,4	0,3
4	AM2	40	120	1	1	0,65	0,09	0,56
5	AM2	40	120	3	1	0,85	0,09	0,76
6	AM3	40	110	1	1	1,2	0,3	0,8
7	AM3	40	110	3	1	1,7	0,3	1,4
8	AM4	40	110	1	1	1,8	0,6	1,2
9	AM4	40	110	3	1	2,2	0,6	1,6
10	AM5	40	110	1	1	2,2	0,5	1,7
11	AM5	40	110	3	1	2,75	0,5	2,25
12	AM7	40	110	3	1	2,2	0,65	1,55

⁴ AS: absorbedor

⁵ DS: desorbedor

10 En la Tabla 2 se representan cargas de CO₂ a diferentes temperaturas. La temperatura de 40°C corresponde a la temperatura de carga en el absorbedor. En este caso, en función de la composición del gas y del tipo de aplicación se pueden presentar diferentes presiones parciales de CO₂ (p. ej. p(CO₂) = 1 bar o p(CO₂) = 3 bares). La temperatura de 110 °C o bien 120 °C corresponde a la temperatura de desorción a la que se regenera de nuevo el disolvente en un segundo aparato (desorbedor). Habitualmente, se desorbe en un intervalo de presiones de 1,5 a 2,5 bares, encontrándose la presión parcial de CO₂ en aprox. 1 bar. A ambas temperaturas (40°C y 110°C o bien 120°C), el disolvente está cargado de forma diferentemente distinta con CO₂ y la diferencia de los dos valores corresponde a la carrera de CO₂. Cuanto mayor sea esta carrera, tanto menor será la corriente de disolvente en la instalación. Esto no sólo significa menores costes de inversión, ya que son suficientes aparatos más pequeños, sino también tiene una gran influencia sobre la temperatura de desorción a aplicar en el desorbedor.

20 En comparación con los procedimientos del estado de la técnica (AM 1, AM 2 y AM 3), los procedimientos de acuerdo con la invención (AM 4, AM 5 y AM 7) muestran carreras de CO₂ claramente mayores. Esto se equipara a un ahorro de la energía de regeneración y esto significa de nuevo una disminución de los costes de funcionamiento, por ejemplo en relación con la cantidad de vapor para la regeneración del disolvente.

25 De manera totalmente sorprendente, el medio de absorción de acuerdo con la invención AM 5 - una mezcla a base de n-butyl-TAD y TAT - muestra de nuevo una carrera de CO₂ claramente más elevada que el medio de absorción AM 4, que sólo presenta TAT como amina. Basándose en los resultados en relación con los medios de absorción AM 3 y AM 4 se hubiera esperado, para el Ejemplo 10, una carrera de CO₂ en el intervalo de valores de 0,8 a 1,2. El hecho de que la carrera de CO₂ se mejorara claramente en el Ejemplo 10 de esta forma no era en absoluto previsible y, por lo tanto, fue totalmente sorprendente.

30 A ello se añade que las carreras de CO₂ determinadas en los Ejemplos 8 a 12 se llevaron a cabo a una temperatura de regeneración de 110°C. Precisamente en el caso de los medios de absorción AM 1 y AM 2 son necesarias temperaturas de regeneración de 120°C. Esto significa que mediante el empleo de los medios de absorción AM 4, AM 5 y AM 7 se reduce la energía de regeneración. De ello resultan para el funcionamiento de las instalaciones dos opciones:

35 a) se mantiene una temperatura de regeneración de 120°C y, de esta forma, se puede contar con una carrera de CO₂ resultante mayor en virtud de la menor carga de CO₂ a 120°C. Esto conduce a una disminución de la tasa de circulación del medio de absorción. Por una tasa de circulación se

entiende en el marco de esta invención la frecuencia con la que una cantidad definida de medio de absorción debe ser conducida en circuito en el dispositivo de acuerdo con la invención - una instalación de absorción-desorción - con el fin de liberar una cantidad definida de una mezcla gaseosa con un contenido definido de CO₂ de este CO₂.

- 5 b) se elige una temperatura de regeneración de 110°C, esto conduce a ahorros en la energía de regeneración.

Ejemplos 13 – 15 para el comportamiento frente a la corrosión

10 El método de análisis electroquímico correspondiente (procedimiento del diagrama de Tafel) se llevó a cabo conforme a Kladkaew, N. et al. en Eng. Chem. Res. 2009, 48, 8913-8919 o bien la norma ASTM G59-97e1. Los resultados correspondientes están recopilados en la Tabla 4.

Tabla 4:

Ejemplo	Medio de absorción gasificado con CO ₂	Tasa de Corrosión (en mm/año)
13	AM 1	1,991
14	AM 3	0,223
15	AM 5	0,18

15 El medio de absorción AM 5 de acuerdo con la invención posee, en comparación con los medios de absorción conformes al estado de la técnica (AM 1 y AM 3), tasas de corrosión claramente menores y, con ello, aumenta la vida útil de la instalación o bien permite el empleo de materiales más económicos, de modo que se reducen los costes de inversión.

Ejemplos 16 – 22 para el comportamiento frente a la segregación

20 En un recipiente de vidrio estanco a la presión se dispuso un medio de absorción compuesto conforme a los datos en la Tabla 5, y se saturó con CO₂ a 20°C y a la presión atmosférica mediante la adición de hielo seco o mediante la introducción de una mezcla gaseosa a base de 80% en vol. de nitrógeno, 6% en vol. de oxígeno y 14% en vol. de CO₂. El recipiente de vidrio se cerró después y el medio de absorción cargado con CO₂ se calentó lentamente en un baño de aceite hasta que se manifestó la separación en dos fases líquidas, la cual era reconocible como turbidez de la mezcla transparente previa. Las temperaturas de segregación, determinadas de esta manera, están recopiladas en la Tabla 6.

25 **Tabla 5:**

Medio de absorción	AM 8	AM 9	AM 10	AM 11	AM 12	AM 13	AM 14
	<i>(% en peso)</i>						
Agua	70	70	70	70	70	65	65
n-butyl-TAD ¹ (amina (B))	10	0	0	25	15	30	15
n-propyl-TAD ² (amina (B))	0	10	0	0	0	0	0
metil-TAD ³ (amina (B))	0	0	10	0	0	0	0
TAT ⁴ (amina (A))	20	20	20	5	15	5	20
de acuerdo con la invención	si	si	si	si	si	si	si

¹ n-butyl-TAD: 4-(n-butilamino)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina

² n-propyl-TAD: 4-(n-propilamino)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina

³ metil-TAD: 4-metilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina

⁴ TAT: 4-(3-dimetilamino-propilamino)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina o bien triacetona-triamina

30

Tabla 6:

Ejemplo	Medio de absorción	Temperatura de segregación en °C	
		saturado a una presión parcial de CO ₂ de 0,14 bares	saturado a una presión parcial de CO ₂ de 1 bar
16	AM 8	n.d.	107

ES 2 546 241 T3

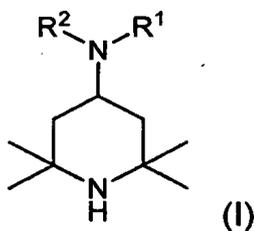
17	AM 9	n.d.	115
18	AM 10	n.d.	119
19	AM 11	85	93
20	AM 12	n.d.	103
21	AM 13	95	100
22	AM 14	n.d.	108

n. d. no determinado

- 5 Para el medio de absorción AM 4, que sólo contiene TAT como amina, no se observó segregación alguna, saturado a una presión parcial de CO₂ de 1 bar, tampoco en el caso de calentamiento hasta 125 °C. Los Ejemplos demuestran que mediante la elección de las porciones cuantitativas de TAT y n-alkil-TAD se puede ajustar la temperatura de segregación para el medio de absorción cargado con gases ácidos.

REIVINDICACIONES

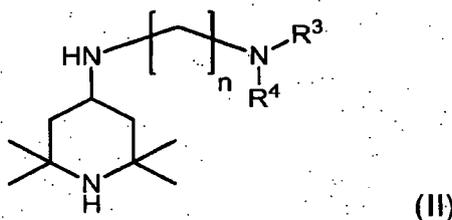
1. Procedimiento para la absorción de un gas ácido a partir de una mezcla gaseosa mediante la puesta en contacto de la mezcla gaseosa con un medio de absorción, caracterizado por que se emplea un medio de absorción que presenta al menos agua como disolvente y al menos una amina (A) de la fórmula (I)



5

con R^1 = radical alifático con 2 a 6 átomos de carbono y con al menos un grupo amino,
 R^2 = hidrógeno, un grupo alquilo C_{1-4} o un radical R^1 .

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el medio de absorción presenta al menos una amina (A) de la fórmula (II)



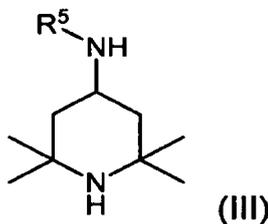
10

con R^3 = hidrógeno o grupo alquilo C_{1-4} , preferiblemente hidrógeno o grupo metilo,
 R^4 = grupo alquilo C_{1-4} ,
 n = 2 a 4.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que el medio de absorción presenta al menos una amina (A) de la fórmula (II) con R^3 , R^4 = metilo y n = 3.

15

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el medio de absorción presenta otra amina (B) de la fórmula (III)



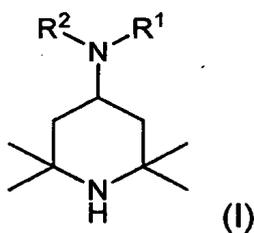
con R^5 = grupo alquilo C_{1-6} , preferiblemente n-butilo.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el medio de absorción empleado presenta, además, otro disolvente (C) físico.

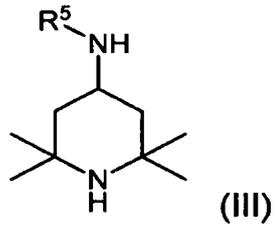
20

6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que el medio de absorción empleado presenta sulfolano como disolvente (C) físico.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el medio de absorción empleado presenta
- 5 60 a 80% en peso de agua y eventualmente disolvente (C),
 1 a 40% en peso de la amina (A) y
 0 a 39% en peso de la amina (B).
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el medio de absorción empleado presenta inhibidores de la corrosión, activadores, aditivos fomentadores de la humectación y/o antiespumantes.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que se emplea gas natural o gas de síntesis como mezcla gaseosa.
- 10 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la presión parcial del gas ácido asciende a 0,1 bares y 20 bares.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que la absorción del gas ácido se lleva a cabo a una temperatura de 20 a 60 °C.
- 15 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que la desorción del gas ácido se lleva a cabo a una temperatura de 60 a 100 °C.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que el gas ácido comprende dióxido de carbono.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que el medio de absorción, después de la puesta en contacto con la mezcla gaseosa, se calienta a una temperatura a la que tiene lugar una separación de fases en una fase líquida acuosa y una fase líquida orgánica.
- 20 15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado por que a partir de la fase líquida acuosa, mediante reducción de la presión y/o aportación de calor, se desorbe gas ácido, la fase líquida acuosa que resulta en este caso se reúne con la fase líquida orgánica que se obtiene en la separación de fases y las fases líquidas reunidas se ponen de nuevo en contacto como medio de absorción con la mezcla gaseosa.
- 25 16. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado por que después de la separación de fases, a partir de la mezcla bifásica resultante se desorbe gas ácido mediante destilación por arrastre con un gas.
17. Medio de absorción con contenido en aminas, caracterizado por que presenta al menos agua como disolvente, al menos una amina (A) de la fórmula (I)



- 30 con R^1 = radical alifático con 2 a 6 átomos de carbono y con al menos un grupo amino,
 R^2 = hidrógeno, un grupo alquilo C_{1-4} o un radical R^1 ,
- y adicionalmente otra amina (B) de la fórmula (III)



con R⁵ = grupo alquilo C₁₋₆, preferiblemente grupo butilo.

- 5 18. Dispositivo para la separación de gases ácidos a partir de una mezcla gaseosa, que comprende una unidad de absorción, una unidad de desorción y un medio de absorción conducido en circuito, caracterizado por que comprende un medio de absorción según la reivindicación 17.