

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 587 681**

51 Int. Cl.:

B01D 53/14 (2006.01)

B01D 53/50 (2006.01)

C01B 17/60 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.03.2013 PCT/EP2013/054166**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.09.2013 WO13128001**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.03.2013 E 13706568 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.05.2016 EP 2819766**

54 Título: **Eliminación de óxidos de azufre de una corriente de fluido**

30 Prioridad:

02.03.2012 EP 12157937

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

26.10.2016

73 Titular/es:

**BASF SE (50.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE y
RESEARCH TRIANGLE INSTITUTE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**KATZ, TORSTEN;
RIEMANN, CHRISTIAN;
BARTLING, KARSTEN;
RIGBY, SEAN TAYLOR;
COLEMAN, LUKE JAMES IVOR y
LAIL, MARTY ALAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 587 681 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

Eliminación de óxidos de azufre de una corriente de fluido

La presente invención se relaciona con un proceso para eliminar óxidos de azufre, opcionalmente junto con otros gases ácidos tales como, en particular dióxido de carbono y óxidos de nitrógeno, de una corriente de fluido.

5 La combustión de combustibles fósiles genera los gases ácidos, dióxido de carbono (CO₂), óxidos de azufre (SO_x), y óxidos de nitrógeno (NO_x). La emisión de gases ácidos hacia el aire es considerada como la causa principal de efectos globales en el ambiente, que es denominada el efecto invernadero. Por ello, la eliminación de gases ácidos de gases de escape de combustión es deseable para reducir los efectos ambientales de estas fuentes. La captura de dióxido de carbono de los gases de escape de combustión puede proveer también suministros para
10 recuperación mejorada de petróleo con CO₂ (EOR).

Los óxidos de azufre, aparte de otros gases ácidos, pueden estar presentes también en gases de refinería. El gas de cola del proceso Claus, en tanto pequeño en volumen, tiene una concentración relativamente alta de óxidos de azufre. Estos gases no pueden dejarse escapar y aún satisfacen requerimientos regulatorios ambientales.

15 Las tecnologías actuales de purificación acuosa remueven gases ácidos, tratando las corrientes de fluidos con soluciones acuosas de bases orgánicas o inorgánicas, por ejemplo alcanolaminas, como absorbentes. En la disolución de gases ácidos, se forman productos iónicos de la base y los componentes ácidos del gas. El absorbente puede ser regenerado mediante calentamiento, expansión hasta una menor presión o arrastre con agua, en cuyo caso los productos iónicos reaccionan de vuelta hasta gases ácidos y/o los gases ácidos son sometidos a arrastre con agua por medio de vapor. Después del proceso de regeneración, el líquido de absorción
20 puede ser reutilizado.

Se han usado líquidos de absorción no acuosos para eliminar gases ácidos de corrientes de fluidos. Se reivindica que los líquidos de absorción no acuosos requieren menos energía para la regeneración que las soluciones acuosas de bases orgánicas. Los solventes de fisiorción alcohólicos de componente individual, tales como RECTISOL® y SELEXOL® están comercialmente disponibles para separación de CO₂ pero se desempeñan
25 inadecuadamente en las condiciones húmedas, de presión cercana al ambiente, asociadas con gas de escape de combustión.

Los líquidos iónicos son otros líquidos de absorción no acuosos que están siendo desarrollados actualmente. Estos líquidos de absorción tienen mayores cargas de CO₂ que algunas aminas acuosas, y pueden ser regenerados bajo condiciones más suaves.

30 El documento WO 2009/097317 divulga sistemas líquidos de unión reversible ácido-gas que permiten capturar los gases ácidos y liberan los gases ácidos del líquido mediante la activación de un disparador. Los sistemas que ejemplifican son mezclas equimolares de bases nitrogenadas amidina o guanidina y alcoholes. Ellos son líquidos a temperatura ambiente no iónicos, que reaccionan con CO₂ para formar líquidos a temperatura ambiente iónicos. El CO₂ es capturado mediante la formación de sales de carbonato de alquil amidinio y guanidinio derivadas de las
35 bases conjugadas de los componentes desprotonados de alcohol.

El documento US2007286783 describe un método de eliminación de gases ácidos de un efluente gaseoso, mediante contacto del efluente con una solución absorbente que comprende compuestos reactivos, de modo que se obtienen productos de reacción entre los compuestos ácidos y los compuestos reactivos, y extracción de los productos de reacción formados, con un líquido de extracción que es inmisible con la solución absorbente.

40 Cuando se captura CO₂ del gas del tubo de combustión, los procesos de amina convencionales requieren que se remueva primero el SO₂ de la corriente de gas de combustión, puesto que las aminas son degradadas por SO₂ y oxígeno, formando productos de degradación irreversible. El costo anual de reposición de amina es alto debido a la degradación, incluso después de que la mayoría del SO₂ ha sido eliminado del gas de combustión, en un proceso corriente arriba de eliminación de azufre del gas de combustión.

45 Se prevé que los procesos usados actualmente podrían ser reemplazados con un proceso individual para capturar todos los gases ácidos mayores, incluyendo SO₂ y CO₂, que pueden existir en el gas de combustión.

La invención busca suministrar un proceso de captura de gas ácido que no tenga problemas de degradación del absorbente, que son causados por dióxido de azufre y oxígeno en el gas de combustión o que tienen estos problemas con una extensión menor.

50 La invención busca además suministrar un proceso de captura de gas que sea capaz de recolectar de manera efectiva componentes básicos de amina, de las corrientes de fluidos tratadas.

La invención suministra un proceso para eliminar óxidos de azufre de una corriente de fluido, que comprende

a) suministro de un líquido de absorción no acuoso que contiene por lo menos una amina hidrófoba, donde el líquido de absorción no acuoso es miscible de manera incompleta con agua;

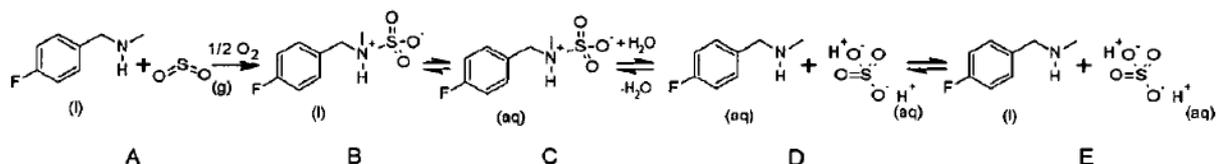
5 b) tratamiento de la corriente de fluido en una zona de absorción con el líquido de absorción no acuoso, para transferir por lo menos parte de los óxidos de azufre al líquido de absorción y formar un complejo óxido de azufre-amina hidrófoba;

10 c) hacer que el líquido de absorción no acuoso esté en contacto líquido-líquido con un líquido acuoso, con lo cual se hidroliza por lo menos parte del complejo óxido de azufre-amina hidrófoba para liberar la amina hidrófoba y productos sulfurosos de hidrólisis, y se transfiere al líquido acuoso por lo menos parte de los productos sulfurosos de hidrólisis;

d) separación del líquido acuoso del líquido de absorción no acuoso.

15 La formación del complejo de óxido de azufre-amina hidrófoba involucra la oxidación de los óxidos de azufre, donde la oxidación es efectuada por oxígeno molecular presente en la corriente de fluido que va a ser tratada, tal como un gas de escape de combustión. Los productos sulfurosos de hidrólisis pueden comprender por lo menos uno de ácido sulfuroso y ácido sulfúrico, pero no están limitados a ellos.

20 El complejo de óxido de azufre-amina hidrófoba puede comprender una unidad estructural de ácido sulfámico. Una amina hidrófoba puede reaccionar con dióxido de azufre, un oxidante y agua de acuerdo con el mecanismo en el Esquema 1 donde (l) denota una fase líquida hidrófoba, (g) denota una fase gaseosa, y (aq) denota una fase líquida acuosa. Se ilustra el posible mecanismo, donde la amina hidrófoba es 4-fluoro-N-metilbencilamina; debería, sin embargo, entenderse que la invención no está limitada a una amina hidrófoba particular.



Esquema 1. Mecanismo de reacción que representa la absorción de SO₂ por una amina hidrófoba.

25 En el paso A del proceso, una amina hidrófoba en la fase líquida no acuosa de absorción reacciona con SO₂ y un oxidante para producir ácido sulfámico (paso B). Cuando la fase líquida no acuosa de absorción es puesta en contacto con una fase acuosa, el ácido sulfámico zwiteriónico pueda repartirse de la fase líquida no acuosa de absorción a la fase acuosa. La naturaleza exacta del mecanismo de reparto no es crítica para la invención. Ejemplos de métodos de reparto concebibles incluyen 1) transferencia inicial del ácido sulfámico desde la fase líquida no acuosa de absorción hasta la fase líquida acuosa con subsiguiente hidrólisis en la fase acuosa (paso C a paso D), o 2) hidrólisis del ácido sulfámico en la fase líquida no acuosa de absorción en la interfaz de fase líquido-líquido (paso B a paso E). Aunque el ácido sulfámico fue usado para propósitos de explicación, pueden verse varios complejos que contienen azufre con aminas, tales como sales sulfato.

Se pretende que una "amina hidrófoba" denote una amina que tiene solubilidad limitada en agua, por ejemplo una amina que tiene una solubilidad en agua a 25°C inferior a 20 g/100 ml, preferiblemente inferior a 10 g/100 ml.

35 Preferiblemente, la amina hidrófoba puede ser seleccionada de entre aminas primarias y aminas secundarias. En una realización, la amina hidrófoba comprende una estructura aromática unida al grupo amino, bien sea directamente o a través de un grupo alquileo, por ejemplo un grupo alquileo C₁-C₈. En una realización, la amina hidrófoba es una amina fluorada. Se pretende que "amina fluorada" indique una amina donde por lo menos un átomo de hidrógeno en un radical alquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo unido al grupo amino, es reemplazado por un átomo de flúor. En realizaciones preferidas, la amina hidrófoba es una amina fluorada que comprende una estructura aromática unida al grupo amino bien sea directamente o a través de un grupo alquileo, por ejemplo grupo alquileo C₁-C₈.

45 Las aminas preferidas para este proceso incluyen 2-fluorofenilamina, 3-fluorofenilamina, 4-fluorofenilamina, 2-fluoro-N-metilbencilamina, 3-fluoro-N-metilbencilamina, y 4-fluoro-N-metilbencilamina, 2-fluorobencilamina, 3-fluorobencilamina, 4-fluorobencilamina, 4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadecafluoro-undecilamina, 2,3-difluorobencilamina, 2,4-difluorobencilamina, 2,6-difluorobencilamina, 3,4-difluorobencilamina, 3,5-difluorobencilamina, 2-trifluorometilbencilamina, 3-trifluorometilbencilamina, 4-trifluorometilbencilamina.

Aparte de la amina hidrófoba, el líquido no acuoso de absorción puede contener uno o más diluyentes no acuosos. El diluyente no acuoso puede ser seleccionado de entre alcoholes, en particular alcoholes fluorados.

Los diluyentes preferidos para este proceso incluyen de 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentanol ("OFP"); 2,2,3,3-tetrafluoropropanol ("TFP"); 2,2,3,3,3-pentafluoropropanol ("PFP"); 2,2,3,3,4,4-hexafluorobutanol ("HFB"); 2,2,2-trifluoroetanol ("TFE"); nonafluoro-1-hexanol; 4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoroheptanol; 1,1,3,3-hexafluoro-2-fenil-2-propanol; y mezclas de ellos.

La amina hidrófoba y, cuando se use, el diluyente no acuoso son seleccionados de modo que el líquido no acuoso de absorción usado en el proceso es miscible de manera incompleta con agua o, en otras palabras, muestra una brecha de miscibilidad con agua. En realizaciones preferidas, el líquido no acuoso de absorción es esencialmente inmiscible con agua. Generalmente, menos de 20 % en peso de agua es soluble en el líquido de absorción a 25 °C, por ejemplo menos de 10 % en peso o menos de 8 % en peso, preferiblemente menos de 5 % en peso de agua. Si está presente una mayor cantidad de agua, se formará una fase acuosa separada dentro del líquido no acuoso de absorción.

Por ejemplo, en la medida en que aumenta la longitud de la cadena de hidrocarburo de alcoholes alifáticos, desciende la solubilidad del alcohol en agua. Esto es verdad también para alcoholes fluorados. Por ejemplo, 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentanol ("OFP") es esencialmente inmiscible en agua. Así, un líquido no acuoso de absorción que comprende una amina hidrófoba y OFP forma una solución líquida bifásica cuando se combina con agua. En tal líquido no acuoso de absorción, puede separarse el agua del sistema de solvente de la fase fluorada, sin destilación o el uso de una membrana, mediante decantación o centrifugación de la capa acuosa.

El método de acuerdo con la invención es adecuado para el tratamiento de corrientes de fluidos, en particular corrientes gaseosas de todos los tipos. Los óxidos de azufre comprenden SO_3 , y SO_2 . La corriente de fluido puede comprender gases ácidos diferentes a óxidos de azufre, tales como en particular, CO_2 , NO_x , H_2S , COS y mercaptanos.

El proceso de acuerdo con la invención es particularmente aplicable al tratamiento de corrientes de fluidos, en los que la presión parcial de gases ácidos en la corriente de fluido es inferior a 2 bar, preferiblemente inferior a 1 bar, por ejemplo inferior a 500 mbar.

Los fluidos que contienen los gases ácidos son bien sea gases, tales como gas de síntesis, gas de horno de coque, gas sometido a ruptura, gas de gasificación de carbón, gas de ciclo recirculado, gases de refinera, gas de cola del proceso de Claus, gas natural, y gases de combustión; o líquidos que son esencialmente inmiscibles con el absorbente.

En realizaciones preferidas, la corriente de fluido se origina de (i) la oxidación de sustancias orgánicas, (ii) la producción de compost o almacenamiento de materiales de desecho que comprenden sustancias orgánicas, o (iii) la descomposición bacteriana de sustancias orgánicas.

La oxidación puede ser llevada a cabo con aparición de llama, es decir como combustión convencional, o como oxidación sin aparición de llama, por ejemplo en la forma de una oxidación u oxidación parcial catalíticas. Las sustancias orgánicas que se someten a combustión son corrientemente combustibles fósiles, tales como carbón, gas natural, petróleo, gasolina, diesel, refinados o queroseno, biodiesel o materiales de desecho que tienen un contenido de sustancias orgánicas. Son materias primas de la oxidación catalítica (parcial) por ejemplo metanol o metano que pueden ser convertidos en ácido fórmico o formaldehído.

Los materiales residuales que son sometidos a oxidación, producción de compost o almacenamiento son típicamente desechos domésticos, residuos plásticos o desechos de empaque.

Las sustancias orgánicas son sometidas a combustión mayormente en plantas corrientes de combustión con aire. La producción de compost y almacenamiento de materiales residuales que comprenden sustancias orgánicas ocurren generalmente en rellenos sanitarios de desechos. El gas de escape o el aire de escape de tales instalaciones pueden ser tratados de manera ventajosa mediante el método de acuerdo con la invención.

Como sustancias orgánicas para descomposición bacteriana se hace uso corrientemente de estiércol estable, paja, estiércol líquido, lodos clarificados de vertimiento, residuos de fermentación y similares. La descomposición bacteriana ocurre por ejemplo en plantas corrientes de biogás. El aire de escape de tales plantas puede ser tratado de manera ventajosa mediante el método de acuerdo con la invención.

El método es adecuado también para el tratamiento de gases de escape de celdas de combustible o plantas de síntesis química, que hacen uso de una oxidación (parcial) de sustancias orgánicas.

Las corrientes de fluidos de los orígenes (i), (ii) o (iii) arriba pueden tener, por ejemplo, bien sea la presión que

corresponde aproximadamente a la presión del aire ambiente, es decir aproximadamente la presión atmosférica, o una presión que se desvía de la presión atmosférica por hasta 1 bar. Sin embargo, la corriente de fluidos puede tener también una presión mayor.

5 Los gases de escape de los procesos de combustión son corrientes de fluidos preferidas para ser tratadas de acuerdo con la invención.

10 La corriente de fluido es puesta en contacto fluido-líquido con el líquido no acuoso de absorción en una zona de absorción. La zona de absorción puede comprender cualquier aparato adecuado, por ejemplo una torre de absorción o una columna de absorción, es decir una columna empacada aleatoriamente, columna con empaquetamiento arreglado, una columna de bandeja y/u otro equipo de absorción tal como sistemas de contacto de membrana, purificadores de flujo radial, purificadores de chorro, purificadores de Venturi y purificadores rotativos de atomización. Preferiblemente la corriente de fluido es tratada con el líquido no acuoso de absorción en una columna de absorción en flujo de contracorriente. En este caso, la corriente de fluido es alimentada generalmente a la región inferior de la zona de absorción y el líquido no acuoso de absorción a la región superior de la zona de absorción.

15 Es un rasgo de la invención que se provoca que el líquido no acuoso de absorción esté en contacto líquido-líquido con un líquido acuoso en el que por lo menos parte del complejo óxidos de azufre-amina hidrófoba es hidrolizada para liberar la amina hidrófoba y productos sulfurosos de hidrólisis. Por lo menos parte de los productos sulfurosos de hidrólisis son transferidos al líquido acuoso; y el líquido acuoso es separado del líquido no acuoso de absorción.

20 El contacto líquido-líquido del líquido no acuoso de absorción con un líquido acuoso puede ser logrado por cualquier unidad de proceso en la cual pueda facilitarse un contacto íntimo entre el líquido acuoso y el líquido no acuoso de absorción, tal como un aparato de extracción o decantación. El contacto líquido-líquido puede ser logrado también pasando una corriente mixta de dos fases de líquido no acuoso de absorción y líquido acuoso, a través de una tubería.

25 En una realización, se provoca que el líquido no acuoso de absorción esté en contacto líquido-líquido con el líquido acuoso mediante condensación del vapor de agua que está presente en la corriente de fluido que va a ser tratada. Típicamente, los gases de escape de combustión contienen cantidades apreciables de vapor de agua o son vapor saturado con agua. Mediante contacto de un líquido no acuoso de absorción con la corriente de fluido que contiene vapor de agua, el vapor de agua puede condensarse y/o disolverse en el líquido no acuoso de absorción. Estos efectos conducen a la acumulación de agua en el líquido no acuoso de absorción.

30 Puesto que la invención utiliza un líquido no acuoso de absorción que es miscible de manera incompleta con agua (o, en otras palabras, muestra una brecha de miscibilidad con agua), el agua introducida puede tarde o temprano acumularse como una fase acuosa separada dentro del sistema de líquido no acuoso de absorción. Si no es eliminada del proceso, el agua puede acumularse y agobiar el proceso. Por ello, el proceso de acuerdo con la invención puede servir para mantener el balance de agua a un nivel deseado y habilitar la operación continua de largo plazo de un proceso líquido no acuoso que absorbe gas ácido.

35 La separación de fases puede ser desencadenada o inducida por un estímulo, tal como un cambio de temperatura o un cambio de presión.

40 De modo alternativo, si la corriente de fluido que va a ser tratada no contiene vapor de agua o contiene una cantidad insuficiente de vapor de agua, puede provocarse que el líquido no acuoso de absorción esté en contacto líquido-líquido con el líquido acuoso, por contacto del líquido no acuoso de absorción con agua o una fase acuosa de una fuente externa.

El líquido acuoso puede ser separado por al menos uno de decantación y centrifugación. Las técnicas de coalescencia mecánica o electrocoalescencia pueden ser empleadas con objeto de obtener el líquido acuoso y el líquido no acuoso de absorción uno y otro en forma cohesiva y extensamente libre de fase externa.

45 Para la decantación, la mezcla bifásica puede ser introducida en una zona de reposo, y ser separada allí. Esto es logrado de manera ventajosa en un recipiente horizontal de separación de fases operado de manera continua, a través del cual la mezcla fluye a una baja velocidad de flujo. Debido a la diferencia de densidad entre las fases, la mezcla separa en el campo gravitacional. Pueden usarse de manera adecuada separadores que tienen interiores de coalescencia tales como elementos de empaque, superficies de coalescencia o elementos porosos.

50 Las densidades relativas del líquido acuoso y el líquido no acuoso de absorción determinarán cuál capa es superior y cual capa es inferior. El líquido acuoso separará como una capa superior cuando la densidad del líquido no acuoso de absorción es mayor que la del líquido acuoso. El líquido acuoso separará como una capa inferior cuando la densidad del líquido no acuoso de absorción es inferior a la del líquido acuoso.

El calentamiento del líquido acuoso que contiene el complejo de óxido de azufre-amina hidrófoba, o del líquido no acuoso de absorción/líquido acuoso mixto bifásico, puede facilitar que ocurra la reacción de hidrólisis y el retorno de la amina hidrófoba al líquido no acuoso de absorción.

5 El concepto de química y proceso descrito puede ser considerado como un proceso autónomo para la separación de especies de gases ácidos que contienen azufre de corrientes de fluido, tales como corrientes de gas de proceso.

Además, el concepto de química y proceso descrito puede ser considerado como un método para la separación simultánea de gases que contienen azufre y otros gases ácidos, tales como pero no limitados a CO₂ y NO_x, desde corrientes de fluidos tales como corriente de gas de proceso.

10 El líquido no acuoso de absorción puede ligar de manera reversible gases ácidos tales como dióxido de carbono. Una ruta de reacción para capturar CO₂ involucra la reacción de una amina hidrófoba primaria o secundaria con CO₂ de la corriente de fluido para formar una sal de carbamato.

15 Se forma una corriente de fluido tratada, empobrecida en gases ácidos y se forma un líquido no acuoso de absorción cargado con gases ácidos, que abandonan la zona de absorción. El proceso comprenderá un paso e) de regeneración del líquido no acuoso de absorción cargado, para expeler al menos parcialmente los gases ácidos y obtener un líquido no acuoso de absorción regenerado. "Líquido no acuoso de absorción regenerado" como se usa aquí, debería ser interpretado como que abarca tanto un líquido no acuoso de absorción regenerado completamente como regenerado parcialmente. El líquido no acuoso de absorción regenerado es dirigido al paso b). De manera conveniente, la regeneración del líquido no acuoso de absorción cargado ocurre por liberación de presión, calentamiento, arrastre con agua o cualquier combinación de estas.

20 Antes de que el líquido no acuoso de absorción regenerado sea introducido de nuevo en la zona de absorción, puede requerirse su enfriamiento hasta una temperatura adecuada de absorción. Cuando la regeneración del líquido no acuoso de absorción cargado involucra calentamiento del líquido no acuoso de absorción cargado, se prefiere que con objeto de utilizar la energía presente en el líquido no acuoso de absorción regenerado caliente, se precaliente el líquido no acuoso de absorción cargado del equipo de absorción mediante intercambio de calor con el
25 líquido no acuoso de absorción regenerado caliente. Mediante el intercambio de calor el líquido no acuoso de absorción cargado es llevado hasta una temperatura mayor, y así en el paso de regeneración se requiere un menor suministro de energía. Mediante el intercambio de calor, puede ocurrir también una regeneración parcial del líquido no acuoso de absorción cargado, con liberación de gases ácidos.

30 El sitio exacto donde el líquido acuoso es separado del líquido no acuoso de absorción no es de importancia crítica. La separación de un líquido acuoso puede ocurrir en más de un lugar. Así, por lo menos uno de líquido no acuoso de absorción cargado, líquido no acuoso de absorción regenerado y vapores condensados de líquido no acuoso de absorción tales como condensado de separación con vapor de agua, pueden ser sometidos a separación de fases líquido-líquido para separar el líquido acuoso de ellos.

35 La regeneración del líquido no acuoso de absorción cargado puede comprender el calentamiento del líquido no acuoso de absorción cargado y sujeción del líquido no acuoso de absorción cargado caliente, a una liberación de presión. En una realización, el líquido no acuoso de absorción cargado caliente es sometido a una separación de fases líquido-líquido, antes de la liberación de presión, para separar el líquido acuoso de ellos.

40 El líquido no acuoso de absorción que ha sido separado del líquido acuoso puede ser retornado al proceso de captura. El líquido acuoso puede ser enviado a la instalación de tratamiento de agua residual. Puesto que, sin embargo, el líquido no acuoso de absorción muestra -incluso aunque limitada -solubilidad en agua, el líquido acuoso contiene trazas de líquido de absorción y la descarga del mismo causará pérdidas indeseables de líquido de absorción. Por ello, es deseable reducir el volumen del líquido acuoso y/o concentrar el líquido acuoso.

45 En una realización preferida, por lo menos parte del líquido acuoso separado es puesta en contacto fluido-líquido con la corriente de fluido tratada. Por contacto fluido-líquido de la corriente de fluido tratada, con el líquido acuoso, por lo menos parte del agua contenida en el líquido acuoso puede ser volatilizada y recogida por la corriente de fluido tratada. Esto sirve para rehidratar la corriente de fluido tratada que sale de la zona de absorción, como un medio para mantener el balance de agua en todo el proceso. Así, la corriente de fluido tratada actúa como una salida para por lo menos parte del agua acumulada. Generalmente, la absorción de gases ácidos de la corriente de fluido hacia el líquido de absorción es un proceso exotérmico. El calor exotérmico es tomado, por lo menos en
50 parte, por la corriente de fluido tratada. Así, el calor de evaporación puede ser suministrado por el calor exotérmico de absorción de gas ácido. No se involucra gasto significativo adicional de energía.

El contacto fluido-líquido de la corriente de fluido tratada, con el líquido acuoso puede servir también para transferir, por lo menos en parte, componentes del líquido no acuoso de absorción que están arrastrados en la corriente de fluido tratada, hacia el líquido acuoso. Así, pueden evitarse o reducirse las emisiones del líquido de absorción a

través de la corriente de fluido tratada. La naturaleza ácida del líquido acuoso incrementará la solubilidad del componente de amina hidrófoba del líquido no acuoso de absorción y así promoverá la transferencia del componente de amina hidrófoba desde la corriente de fluido tratada hacia el líquido acuoso.

5 El contacto fluido-líquido de la corriente de fluido tratada, con el líquido acuoso puede ser logrado dirigiendo la corriente de fluido tratada a una zona de depuración, en la cual la corriente de fluido tratada es purificada con el líquido acuoso separado.

10 En la zona de depuración, la corriente de fluido tratada que está empobrecida en gases ácidos, es puesta en contacto fluido-líquido con el líquido acuoso. La zona de depuración puede comprender cualquier aparato adecuado para poner en contacto un fluido y un líquido, por ejemplo una columna empacada aleatoriamente, columna de empaquetado arreglado o una columna de bandeja.

De manera adecuada, la zona de depuración es dispuesta en la cabeza de la zona de absorción. Así, en una realización adecuada la corriente de fluido es pasada hacia arriba a través de una torre que incluye una porción inferior que contiene la zona absorción y una porción superior que contiene la zona de depuración.

15 El líquido acuoso gastado que contiene los componentes del líquido no acuoso de absorción arrastrados, puede ser recolectado y sometido a separación de fases líquido-líquido para obtener una fase acuosa y una fase del componente de líquido no acuoso de absorción arrastrada. Por lo menos parte de la fase de componente de líquido de absorción arrastrada puede ser retornada al proceso, es decir combinada con el granel de líquido no acuoso de absorción cargado o el granel de líquido no acuoso de absorción regenerado o ambos. La fase acuosa puede ser descargada, por ejemplo enviada al tratamiento de agua residual.

20 De modo alternativo, el contacto fluido-líquido de la corriente de fluido tratada, con el líquido acuoso puede ser logrado introduciendo el líquido acuoso dentro de la zona de absorción, a una altura igual o superior al punto de alimentación del líquido no acuoso de absorción dentro de la zona de absorción. Así, el contacto fluido-líquido de la corriente de fluido tratada con el líquido acuoso puede ocurrir en alguna extensión de manera concomitante con el tratamiento de la corriente de fluido con el líquido no acuoso de absorción. Debería notarse que, incluso aunque la corriente de fluido que entra a la zona de absorción puede contener vapor de agua o ser vapor de agua saturado, el vapor de agua se condensa desde la corriente de fluido durante el paso a través de la zona de absorción. El líquido no acuoso de absorción no tiene una presión parcial de vapor de agua significativa. Por ello, la corriente de fluido es empobrecida notoriamente en vapor de agua cuando alcanza la parte superior de la zona de absorción o abandona la zona absorción.

30 El proceso de la invención será explicado en más detalle respecto a un proceso de captura de CO₂ en el cual se trata un gas de escape de combustión (gas de combustión) que comprende dióxido de carbono y óxidos de azufre.

35 Como se describió arriba, el componente de amina del líquido no acuoso de absorción reacciona con SO₂ y O₂, ambos presentes en gases de escape de combustión, en la zona de absorción de CO₂ del proceso de captura de CO₂ para formar un ácido sulfámico (paso 1, figura 1). Las especies que contienen azufre pueden ser levemente, moderadamente o altamente solubles en una fase acuosa, dependiendo de la estructura específica de la amina. Respecto a la recuperación de amina, hay poca diferencia respecto a dónde ocurre realmente la hidrólisis (fase acuosa, fase líquida no acuosa de absorción, o interfaz líquido-líquido). Cuando el ácido sulfámico es más soluble en la solución acuosa que en el líquido no acuoso de absorción, las especies de ácido sulfámico se difundirán a través de la interfaz líquido-líquido, como se muestra en el paso 2. En presencia de grandes cantidades de agua, el ácido sulfámico es hidrolizado para formar un ácido que contiene azufre, tal como H₂SO₄, liberando el componente de amina del líquido no acuoso de absorción, como se muestra en el paso 3. Debido a la muy baja solubilidad del componente de amina hidrófoba en soluciones acuosas, él retorna al líquido no acuoso de absorción (paso 3). El resultado final es la recuperación del componente de amina del solvente no acuoso y la formación de un ácido altamente diluido que contiene azufre, o una solución acuosa acidificada (paso 4).

45 En el caso en que el ácido sulfámico tenga baja solubilidad en agua, la hidrólisis puede ocurrir en la interfaz líquido-líquido y puede ser descrita de manera práctica simplemente como un proceso que involucra el paso 1 y paso 4. La ubicación de la reacción de hidrólisis es definida por la velocidad de la reacción de hidrólisis y la velocidad de difusión de ácido sulfámico a través de la interfaz líquido-líquido. Si la velocidad de reacción de hidrólisis es muy alta, la reacción ocurrirá en la interfaz líquido-líquido y si la velocidad de difusión es muy alta, la reacción ocurrirá dentro de la solución acuosa. Adicionalmente, dependiendo de la concentración de agua soluble en el líquido no acuoso de absorción, la reacción de hidrólisis puede ocurrir en el líquido no acuoso de absorción. Sin embargo, para eliminar el ácido sulfámico del líquido no acuoso de absorción, el líquido no acuoso de absorción tiene que ser lavado con una solución acuosa. Esto puede ser logrado, por ejemplo, en un decantador o cualquier otra unidad de proceso en la cual pueda facilitarse contacto íntimo entre el líquido acuoso y solvente no acuoso.

50 Independientemente de la ubicación de la reacción de hidrólisis, este proceso simple de recuperación de solvente es hecho posible por la diferencia de solubilidad en agua entre la amina hidrófoba y el producto sulfuroso de

55

hidrólisis. Incluso si la reacción de hidrólisis no es favorecida termodinámicamente, puede ser manejada debido al gran exceso de agua y la baja solubilidad del componente de amina hidrófoba en la solución acuosa, desde la cual es eliminada continuamente por separación de fases. El proceso puede requerir o ser acelerado por aplicación de calor, pero puede ser logrado también sin calentamiento adicional. Alguien experto en el campo de la transferencia de masa e ingeniería de reacciones puede imaginar muchas opciones para incrementar la velocidad de separación.

El propósito primario del recipiente de decantación es la eliminación del exceso de agua del líquido no acuoso de absorción, tal que el agua no se acumule en el proceso de captura. Se prevé que el proceso de recuperación de óxido de azufre ocurrirá dentro del recipiente de decantación del arreglo de proceso propuesto de captura no acuosa de CO₂. Debería notarse que el líquido no acuoso de absorción puede entrar al recipiente de decantación saturado con agua, típicamente menos de 8 % en peso de H₂O, y posiblemente con una fase acuosa separada (flujo de dos fases). El decantador agua-solvente es una unidad de proceso ideal para la recuperación del componente de amina del líquido no acuoso de absorción, en la medida en que suministra un medio para el contacto íntimo del líquido acuoso y las fases líquidas no acuosas de absorción, una interfaz líquido-líquido definida, y un medio para separar el líquido no acuoso de absorción y la solución acuosa acidificada.

El líquido acuoso acidificado puede ser usado en la zona de depuración para eliminar el componente básico de amina de la corriente de fluido tratada pobre en CO₂, como un medio para reducir las emisiones fugitivas de amina. La corriente de fluido tratada pobre en CO₂ que sale del equipo de absorción de CO₂ está saturada con los componentes de solvente no acuoso. Los componentes de líquido de absorción son seleccionados típicamente de modo que las pérdidas de vapor son muy pequeñas, sin embargo, estos tienen presión de vapor apreciable a las condiciones del proceso que absorbe CO₂. Para reducir estas pérdidas por evaporación, la solución acuosa acidificada podría ser usada para lavar el gas que sale del equipo de absorción de CO₂. La naturaleza ácida de la solución acuosa incrementará la solubilidad del componente de amina del líquido no acuoso de absorción y promoverá así la eliminación del componente de amina hidrófoba de la corriente de fluido tratada. El líquido acuoso gastado que contiene componente de amina hidrófoba capturado puede entonces ser retornado al decantador agua-solvente para recuperar el componente de amina hidrófoba y devolverlo al líquido no acuoso de absorción.

La solución acuosa acidificada puede ser neutralizada también por reacción con, por ejemplo, un álcali o hidróxido o carbonato alcalino, para formar una sal de sulfato y una solución acuosa.

La neutralización puede reducir la solubilidad del componente de amina hidrófoba en la solución acuosa.

La invención será ilustrada en más detalle mediante los dibujos anexos y el ejemplo que sigue.

La figura 1 representa amina que es separada del producto de hidrólisis sulfuroso en un proceso de separación de fases que involucra hidrólisis del producto ácido sulfámico.

La figura 2 a la figura 11 representa instalaciones adecuadas para llevar a cabo el método de eliminación de un líquido acuoso del proceso de acuerdo con la invención.

La figura 12 y la figura 13 muestran cómo el líquido acuoso recuperado del proceso como se describe en las figuras 2 a 9 o la figura 11 es introducido de vuelta al sistema.

La figura 14 muestra un RMN ¹H de un solvente no acuoso que contiene una amina hidrófoba y un alcohol hidrófobo antes y después de la purga de SO₂.

La figura 15 muestra un RMN ¹⁹F de un solvente no acuoso que contiene una amina hidrófoba y un alcohol hidrófobo antes y después de la purga de SO₂.

La figura 16 muestra espectros RMN de ¹⁹F y ¹H de producto de azufre precipitado en DMSO-d₆.

Debería apreciarse que aunque las realizaciones de las figuras 2 a 9 y 11 ejemplifican el uso de un decantador individual cada uno, pueden usarse decantadores múltiples. De acuerdo con ello cada una de las realizaciones de las figuras 2 a 9 y 11 pueden, adicionalmente al decantador mostrado, comprender uno o más decantadores adicionales en otro sitio. En particular, se prevén de manera explícita combinaciones de las realizaciones de las figuras 2 a 9 y 11.

Con referencia a la figura 2, un sistema de eliminación de gas ácido incluye un equipo C1 de absorción configurado con una entrada para recibir una corriente de fluido. La corriente de fluido puede ser un gas de escape de combustión. La corriente de fluido puede o no pasar a través de otros sistemas de limpieza antes de entrar al sistema de eliminación de gas ácido. Dentro del equipo de absorción, la corriente de fluido es puesta en contacto gas-líquido con un líquido no acuoso de absorción que contiene una amina hidrófoba, que es introducido en la parte superior del equipo C1 de absorción a través del enfriador E1. Dentro del equipo C1 de absorción, los gases ácidos son transferidos de la corriente de fluido al líquido no acuoso de absorción. Simultáneamente, los óxidos de azufre

presentes en la corriente de fluido reaccionan con el componente de amina hidrófoba del líquido no acuoso de absorción para formar un ácido sulfámico. El vapor de agua presente en la corriente de fluido puede condensar en el equipo C1 de absorción y formar un líquido no acuoso de absorción saturado con agua o una mezcla bifásica agua-líquido de absorción. Puede introducirse agua adicional en la parte superior del equipo C1 de absorción. El líquido no acuoso de absorción que contiene producto ácido sulfámico, cargado con gas ácido es dirigido a un intercambiador de calor, por ejemplo un intercambiador E7 de calor de película descendente. El líquido no acuoso de absorción cargado calentado es mantenido bajo una presión tal que no ocurre liberación sustancial de gases ácidos hasta que el líquido no acuoso de absorción cargado un recipiente C7 de evaporación instantánea. Un líquido acuoso que separa de la fase orgánica es eliminado del proceso en el sumidero del intercambiador E7 de calor de película descendente. El líquido no acuoso de absorción cargado calentado es dirigido al recipiente C7 de evaporación instantánea y ocurre la expansión. Por la caída de presión, se liberan gases ácidos del líquido no acuoso de absorción. Los componentes de líquido no acuoso de absorción arrastrados son condensados en el condensador E11 y enviados de vuelta al recipiente C7 de evaporación instantánea. Los gases ácidos liberados pueden ser retirados para almacenamiento u otros usos. El líquido no acuoso de absorción regenerado es dirigido de vuelta al equipo C1 de absorción.

La ventaja del método representado en la figura 2 es que no hay o hay una cantidad muy limitada de líquido acuoso en el recipiente de evaporación instantánea, lo cual reduce la formación de espuma en el proceso y aumenta la estabilidad operacional del proceso.

La figura 3 muestra un sistema de eliminación de gas ácido similar a la figura 2. Se remueve un líquido acuoso del líquido no acuoso de absorción cargado con gas ácido, por medio de un recipiente de decantación, corriente abajo del intercambiador E7 de calor. Durante el paso por el intercambiador E7 de calor y el recipiente de decantación, el líquido no acuoso de absorción cargado calentado es mantenido bajo una presión tal que no ocurre liberación sustancial de gases ácidos, hasta que el líquido no acuoso de absorción cargado alcanza un recipiente C7 de evaporación instantánea.

La figura 4 muestra un sistema de eliminación de gas ácido similar a la figura 2. El líquido no acuoso de absorción cargado es regenerado por expansión dentro del recipiente C7 de evaporación instantánea y/o por calentamiento en el equipo C7 de eliminación (en cuyo caso el equipo C7 de eliminación está equipado con un equipo E20 de ebullición repetida de fondo). Un líquido acuoso es eliminado del condensado que se ha condensado en el condensador E11 del recipiente de evaporación instantánea/equipo C7 de eliminación. Se prevé una sección de rectificación en la parte superior del equipo C7 de eliminación como para limitar potenciales pérdidas de líquido de absorción. Las ventajas del método representado en la figura 4 incluyen que puede reducirse el contenido de gas ácido del solvente regenerado, para una temperatura dada de operación de regenerador (C7) puesto que el vapor actuará como un agente de arrastre mejorando la regeneración del solvente por reducción de la presión parcial de CO₂. Adicionalmente, el agua puede ser recolectada como un condensado en la parte superior de C7 y puede ser muy pura, dependiendo de la operación de la sección de rectificación. Una limitación es la demanda adicional de energía relacionada con el vapor de evaporación en C7.

La figura 5 muestra un sistema de eliminación del gas ácido similar a la figura 3 donde el equipo C7 de eliminación es operado a una presión mayor respecto al equipo C1 de absorción. Esto puede ser logrado mediante el suministro de una bomba de presurización que transfiere el líquido no acuoso de absorción cargado desde el fondo del equipo C1 de absorción hasta el equipo C7 de eliminación. La liberación del CO₂ a alta presión tiene la ventaja de ahorrar energía de compresión para almacenamiento o uso subsiguiente del CO₂.

La figura 6 muestra un sistema de eliminación de gas ácido similar a la figura 3 donde un líquido acuoso es eliminado del líquido no acuoso de absorción regenerado, es decir corriente abajo del recipiente de evaporación instantánea/equipo C7 de eliminación. La ventaja del método representado en la figura 6 es una eliminación de agua más eficiente. Debería apreciarse que la realización de Fig. 6 puede contener múltiples decantadores. Por ejemplo, puede eliminarse adicionalmente líquido acuoso del condensado que se condensa en el condensador E11 del recipiente de evaporación instantánea/equipo C7 de eliminación de la forma como se muestra en Fig. 4.

La figura 7 muestra un sistema de eliminación de gas ácido similar a la figura 6 donde se remueve un líquido acuoso del proceso en el lado del líquido no acuoso de absorción regenerado mediante el uso de, por ejemplo, un intercambiador E1 de calor de película descendente, para separar la fase acuosa del líquido no acuoso de absorción en el sumidero del intercambiador de calor de película descendente, E1. La ventaja del método representado en la figura 6 es una eliminación de agua más eficiente sin o con una muy limitada acumulación de fase acuosa en el equipo C1 de absorción y el recipiente de evaporación instantánea/equipo C7 de eliminación, lo cual reduce la formación de espuma e incrementa la estabilidad operacional del proceso. Las ventajas adicionales podrían incluir la reducción/eliminación de la carga de energía relacionada con la evaporación de agua en el lado del regenerador, mediante separación del agua por enfriamiento del solvente empobrecido en CO₂ y que la separación de agua de la solución empobrecida en CO₂, a menor temperatura reduce el contenido orgánico de la

fase acuosa. Debería apreciarse que la realización de la Fig. 7 puede contener múltiples decantadores. Por ejemplo, puede eliminarse adicionalmente líquido acuoso del líquido no acuoso de absorción cargado calentado, de la forma como se muestra en la Fig. 5.

La figura 8 muestra un sistema de eliminación de gas ácido similar a la figura 7 donde se remueve un líquido acuoso del líquido no acuoso de absorción, sobre el lado del líquido de absorción regenerado mediante el uso de un separador, corriente abajo del intercambiador E1 de calor. La ventaja del método representado en la figura 6 es una eliminación más eficiente de agua sin o con muy limitada acumulación de fase acuosa en equipo C1 de absorción y el recipiente de evaporación instantánea/equipo C7 de eliminación, lo cual reduce la formación de espuma y aumenta la estabilidad operacional del proceso. Las ventajas adicionales podrían incluir la reducción/eliminación de la carga de energía relacionada con la evaporación de agua en el lado del regenerador, por separación de agua por enfriamiento del solvente empobrecido en CO₂ y que la separación de agua de la solución empobrecida en CO₂ a menor temperatura redujo el contenido orgánico de la fase acuosa.

La figura 9 muestra un sistema de eliminación de gas ácido donde se remueve un líquido acuoso del líquido no acuoso de absorción en el fondo del equipo C7 de eliminación. La ventaja del método representado en la figura 9 es que el vapor acuoso que es generado en el equipo de ebullición repetida actuará como un agente de arrastre y así mejorará la regeneración de solvente reduciendo la presión parcial de CO₂. Además, podría recolectarse el agua como un condensado y puede ser muy pura dependiendo de la operación de la sección de rectificación. Una posible desventaja del método representado en la figura 9 es que el agua se evapora o establece equilibrio en la fase gaseosa, incrementando así la demanda de energía en el proceso de regeneración.

De acuerdo con la figura 10, una corriente 1 de fluido, por ejemplo una corriente de gas de combustión, es pasada a través del soplador 2 hacia la parte inferior de la columna 3 de absorción y puesta en contacto en flujo de contracorriente con un líquido no acuoso de absorción que es introducido a través de la línea 16 a la región superior de la columna 3 de absorción. Como se describió arriba, el componente de amina del solvente no acuoso reacciona con SO₂ y O₂, ambos presentes en el gas de combustión, en la columna 3 de absorción para formar un ácido sulfámico

Se alimenta el líquido no acuoso de absorción que está cargado con dióxido de carbono y que contiene ácido sulfámico, desde el fondo de la columna 3 de absorción a través de la línea 7 hasta el decantador 8. Se acumula un líquido acuoso como capa superior en el decantador 8 y es retirado a través de la línea 22. Aunque el líquido acuoso es mostrado como la capa superior y el líquido no acuoso de absorción como la capa inferior, debería apreciarse que las densidades relativas del líquido acuoso y el líquido no acuoso de absorción determinarán cuál capa es superior y cuál es inferior. Debido a la hidrólisis concomitante del ácido sulfámico, el líquido acuoso es ácido por naturaleza. El líquido no acuoso de absorción liberado del líquido acuoso se separa como una capa inferior en el decantador 8 y es alimentado a través de la línea 9, intercambiador 10 de calor y línea 11 al equipo 12 de eliminación. En la realización de la Fig. 10, se muestra que el decantador 8 está ubicado corriente arriba al intercambiador 10 de calor. Debería apreciarse que el decantador 8 puede estar localizado también corriente abajo del intercambiador 10 de calor. En el fondo del equipo 12 de eliminación se calienta el líquido no acuoso de absorción a través del equipo de ebullición repetida. Como resultado de la elevación de temperatura, los gases ácidos absorbidos son convertidos de nuevo a la fase gaseosa. La fase gaseosa es eliminada en la parte superior del equipo 12 de eliminación y alimentada a través de la línea 17 al condensador 18. El líquido no acuoso de absorción que se condensa, es recolectado en el separador 19 de fases y llevado a reflujó al equipo 12 de eliminación. Los gases ácidos gaseosos pueden ser conducidos a la unidad 20 de compresor y enviados a secuestro a través de la línea 21. El líquido 13 no acuoso de absorción regenerado es recirculado de vuelta a la columna 3 de absorción a través de intercambiador 10 de calor, línea 14, el enfriador 15, y línea 16.

La corriente de fluido tratada empobrecida en dióxido de carbono es alimentada a través de la línea 4 a una zona 5 de depuración. Se introduce un líquido acuoso en la zona 5 de depuración a través de la línea 22. En la zona 5 de depuración, se elimina de la corriente de fluido tratada el líquido no acuoso de absorción arrastrado; la naturaleza ácida del líquido acuoso mejora la eliminación del líquido no acuoso de absorción arrastrado, de la corriente de fluido tratada, en la zona 5 de depuración. En la zona 5 de depuración, también se volatiliza parte del líquido acuoso y se satura con vapor de agua la corriente de fluido tratada. La corriente de fluido tratada es eliminada de la zona 5 de depuración a través de la línea 6.

El líquido acuoso gastado recolectado en el fondo de la zona 5 de depuración es enviado a través de la línea 23 al decantador 24. Se acumula una fase acuosa como capa superior en el decantador 24 y es descargada a través de la línea 26. El líquido no acuoso de absorción arrastrado se separa como capa inferior en el decantador 24 y se combina a través de la línea 25 con el granel del líquido no acuoso de absorción regenerado, retirado desde el fondo del equipo 12 de eliminación a través de la línea 13.

En el proceso mostrado en la figura 10, el líquido acuoso es separado del líquido no acuoso de absorción cargado. De modo alternativo, la operación de separación puede ser llevada a cabo como se muestra en cualquiera de los

procesos representados en las figuras 2 a 9.

La figura 11 ilustra el uso de un diseño de evaporación instantánea múltiple y/o equipo de eliminación. El diseño incluye múltiples unidades de recalentamiento.

5 Con referencia a la figura 11, un sistema de eliminación de gas ácido incluye un equipo C1 de absorción configurado con una entrada para recibir una corriente de fluido. La corriente de fluido puede ser un gas de escape de combustión. La corriente de fluido puede o no pasar a través de otros sistemas de limpieza antes de entrar al sistema de eliminación de gas ácido. Dentro del equipo de absorción, la corriente de fluido es puesta en contacto gas-líquido con un líquido no acuoso de absorción que contiene una amina hidrófoba, que es introducida en la parte superior del equipo C1 de absorción a través del enfriador E1. Dentro del equipo C1 de absorción, se transfieren los gases ácidos desde la corriente de fluido hasta el líquido no acuoso de absorción. Simultáneamente, los óxidos de azufre presentes en la corriente de fluido reaccionan con el componente de amina hidrófoba del líquido no acuoso de absorción para formar un ácido sulfámico. El vapor de agua presente en la corriente de fluido puede condensar en el equipo C1 y formar un líquido no acuoso de absorción saturado con agua o una mezcla bifásica agua-líquido de absorción. Puede introducirse agua adicional en la parte superior del equipo C1 de absorción. Se dirige el líquido no acuoso de absorción cargado con gas ácido, que contiene el producto ácido sulfámico a un intercambiador E7 de calor. El líquido no acuoso de absorción cargado calentado es dirigido a un recipiente C7 de evaporación instantánea y se realiza expansión hasta presión de por ejemplo 5 a 8 bara. Debido a la caída de presión, parte de los gases ácidos son liberados desde el líquido no acuoso de absorción. Los componentes de líquido de absorción arrastrados condensan en el condensador E11 y son enviados de vuelta al recipiente C7 de evaporación instantánea. Los gases ácidos liberados pueden ser retirados para almacenamiento u otros usos. Se recolecta un líquido no acuoso de absorción parcialmente regenerado, en el fondo del recipiente C7 de evaporación instantánea y se le transfiere al recipiente C8 de evaporación instantánea/equipo de eliminación y se realiza nueva expansión hasta presión de por ejemplo 1 a 2 bara. Debido a la caída de presión y calentamiento opcional por medio del equipo E20 de ebullición repetida, se libera el remanente de los gases ácidos desde el líquido no acuoso de absorción. Se remueve un líquido acuoso del líquido de absorción regenerado, es decir corriente abajo del recipiente C8 de evaporación instantánea/equipo de eliminación. El líquido no acuoso de absorción regenerado es dirigido de vuelta al equipo C1 de absorción. Debería apreciarse que el sistema de eliminación de gas ácido puede contener múltiples decantadores, para recuperar el líquido acuoso, por ejemplo corriente abajo del intercambiador E7 de calor y/o corriente abajo del intercambiador E8 de calor.

30 Debido al diseño, la mayor parte del CO₂ es recuperada a presión elevada. La ventaja del diseño representado en la figura 11 es una demanda reducida de compresión de CO₂ para potenciales operaciones unitarias corriente abajo.

Las figuras 12 y 13 ejemplifican realizaciones en las que el líquido acuoso es puesto en contacto fluido-líquido con la corriente de fluido tratada. El líquido acuoso puede ser recuperado como se muestra en cualquiera de las realizaciones de las figuras 2 a 9 u 11.

35 La figura 12 muestra una zona de depuración (sección de lavado) ubicada sobre el equipo C1 de absorción (que puede ser el equipo de absorción de cualquiera de las realizaciones de las figuras 2 a 9 o 11). Se introduce el líquido no acuoso de absorción regenerado del regenerador (esto es, desde el recipiente C7 de evaporación instantánea/equipo de eliminación como se muestra en las figuras 2 a 9 o desde el fondo del recipiente C8 de evaporación instantánea/equipo de eliminación como se muestra en la figura 11; opcionalmente a través de unidades intermedias tales como un decantador y/o bomba) en la parte superior del equipo C1 de absorción a través del enfriador E1. Desde abajo se dirige la corriente de fluido tratada que abandona la zona de absorción, hacia la zona de depuración (sección de lavado). Se introduce el líquido acuoso recuperado del proceso, como se describe en las figuras 2 a 9 o la figura 11, en la parte superior de la zona de depuración (sección de lavado). Se somete a eliminación la corriente de fluido tratada, con el líquido acuoso de modo que por lo menos en parte se transfieren los componentes de líquido de absorción arrastrados hacia dentro del líquido acuoso. En el mismo sentido, puede volatilizarse parte del agua contenida en el líquido acuoso. El líquido acuoso gastado recolectado en el fondo de la zona de depuración (sección de lavado) puede ser enviado a un decantador y/o dirigido a la zona de absorción. En el decantador, el líquido acuoso gastado es sometido a una separación de fases líquido-líquido para obtener una fase acuosa y una fase componente líquido de absorción arrastrado. La fase acuosa puede ser descargada y/o recirculada a la sección de eliminación. Se retorna la fase componente líquido de absorción arrastrado al proceso.

55 En la figura 13 la zona de depuración (sección de lavado) está formada integralmente con el equipo C1 de absorción. El líquido acuoso recuperado del proceso como se describe en las figuras 2 a 9 u 11 es introducido en la cabeza del equipo de absorción, bien sea como una alimentación separada de líquido o mezclado con el líquido no acuoso de absorción regenerado. La depuración de la corriente de fluido tratada con el líquido acuoso de modo que se transfieren los componentes de líquido de absorción arrastrado por lo menos en parte hacia dentro del líquido acuoso, ocurre en la parte superior del equipo de absorción. De manera concomitante, parte del agua contenida en

el líquido acuoso puede ser volatilizada. Se prevé que en esta realización el líquido no acuoso de absorción y el líquido acuoso fluirán en co-corriente hacia abajo a través del equipo de absorción.

5 La separación del líquido acuoso y el solvente no acuoso cargado ocurrirá en el fondo del equipo de absorción (no mostrado). Una fase acuosa que se acumula puede ser separada y dividida en dos subcorrientes; una subcorriente puede ser descargada y la otra puede ser devuelta a la parte superior del equipo de absorción. Este arreglo elimina la necesidad de una zona separada de depuración y un decantador separado para el líquido acuoso gastado.

Ejemplo: observación de absorción de azufre por RMN

10 Se cargó un tubo de RMN con aproximadamente 25 mg de una solución 1:1 molar de 2-fluorofenetilamina y 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentanol y aproximadamente 0,5 mililitros de cloroformo deuterado (CDCl_3). Se tapó el tubo y se registró el espectro RMN de protón (^1H) y flúor (^{19}F). Se purgó entonces la solución con gas SO_2 puro a una rata de flujo de aproximadamente 10 mL/min. Después de aproximadamente 10 minutos precipitó de la solución un sólido. Se registraron los espectros RMN de protón (figura 14) y flúor (figura 15) de la solución que contenía el precipitado, revelando pérdida del componente de amina.

15 Se extrajo el sólido del tubo, se colocó en un tubo separado de RMN, y se disolvió con aproximadamente 0,5 mL de dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d_6). El examen de los espectros RMN de protón y flúor mostró la amina sin el alcohol (figura 16). La presencia de sólo un conjunto de resonancias de flúor en el espectro RMN de flúor corresponde a un producto que incluye sólo la amina en la estructura molecular e indica que el producto que contiene azufre tiene en su estructura sólo una única mitad de amina fluorada. Esto es consistente con una estructura de ácido sulfámico.

20

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la eliminación de óxidos de azufre de una corriente de fluido que comprende
 - a) suministro de un líquido no acuoso de absorción que contiene por lo menos una amina hidrófoba, donde el líquido no acuoso de absorción es miscible de manera incompleta con agua;
 - 5 b) tratamiento de la corriente de fluido en una zona de absorción con el líquido no acuoso de absorción, para transferir por lo menos parte de los óxidos de azufre hacia el líquido no acuoso de absorción y para formar un complejo óxido de azufre-amina hidrófoba en el que la formación del complejo óxido de azufre-amina hidrófoba involucra la oxidación de los óxidos de azufre, donde la oxidación es efectuada por oxígeno molecular presente en la corriente de fluido que va a ser tratada;
 - 10 c) provocar que el líquido no acuoso de absorción esté en contacto líquido-líquido con un líquido acuoso en el que por lo menos parte del complejo óxido de azufre-amina hidrófoba es hidrolizado para liberar la amina hidrófoba y productos sulfurosos de hidrólisis, y por lo menos parte de los productos sulfurosos de hidrólisis es transferida hacia el líquido acuoso;
 - d) separación del líquido acuoso del líquido no acuoso de absorción.
- 15 2. El proceso de la reivindicación 1, en el que se provoca que el líquido no acuoso de absorción esté en contacto líquido-líquido con el líquido acuoso, por condensación de vapor de agua que está presente en la corriente de fluido que va a ser tratada.
3. El proceso de la reivindicación 1, en el que se provoca que el líquido de absorción esté en contacto líquido-líquido con el líquido acuoso, por contacto del líquido no acuoso de absorción con agua externa.
- 20 4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la separación del líquido acuoso del líquido no acuoso de absorción ocurre por al menos uno de decantación y centrifugación.
5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el complejo óxido de azufre-amina hidrófoba comprende un fragmento estructural de ácido sulfámico.
- 25 6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los productos sulfurosos de hidrólisis comprenden por lo menos uno de ácido sulfuroso y ácido sulfúrico.
7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que por lo menos parte del líquido acuoso separado es puesto en contacto fluido-líquido con la corriente de fluido tratada.
8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que por lo menos parte del agua contenida en el líquido acuoso es volatilizada por el contacto fluido-líquido con la corriente de fluido tratada.
- 30 9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en el que se transfieren componentes de líquido no acuoso de absorción arrastrados por la corriente de fluido tratada, por lo menos parcialmente hacia el líquido acuoso.
10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el líquido acuoso gastado es sometido a separación de fases líquido-líquido para obtener una fase acuosa y una fase arrastrada de componente de líquido no acuoso de absorción.
- 35 11. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 10, en el que la corriente de fluido tratada es dirigida a una zona de depuración en la cual la corriente de fluido tratada es puesta en contacto fluido-líquido con el líquido acuoso.
12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la corriente de fluido es pasada hacia arriba a través de una torre que incluye una porción inferior que contiene la zona de absorción y una porción superior que contiene la zona de depuración.
- 40 13. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la corriente de fluido comprende adicionalmente gases ácidos diferentes a óxidos de azufre, y en el paso b) se obtiene un líquido no acuoso de absorción cargado con gas, donde el proceso comprende
 - e) regeneración del líquido no acuoso de absorción cargado para expeler por lo menos parcialmente los gases ácidos y obtener un líquido no acuoso de absorción regenerado, y dirigir el líquido no acuoso de absorción regenerado al paso b).
- 45 14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la separación del líquido acuoso del líquido no acuoso

de absorción comprende la sujeción del líquido no acuoso de absorción cargado a separación de fases líquido-líquido para separar el líquido acuoso de él.

5 15. El proceso de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la separación del líquido acuoso del líquido no acuoso de absorción comprende la sujeción del líquido no acuoso de absorción a separación de fases líquido-líquido para separar el líquido acuoso de él.

16. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, en el que la regeneración del líquido no acuoso de absorción cargado ocurre por liberación de presión, calentamiento, arrastre o cualquier combinación de ellos.

10 17. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, en el que la corriente de fluido tiene una presión parcial de gas ácido inferior a 2 bar.

18. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la corriente de fluido es un gas de escape de un proceso de combustión.

15 19. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la amina hidrófoba es seleccionada de 2-fluorofenilamina, 3-fluorofenilamina, 4-fluorofenilamina, 2-fluoro-N-metilbencilamina, 3-fluoro-N-metilbencilamina, y 4-fluoro-N-metilbencilamina, 2-fluorobencilamina, 3-fluorobencilamina, 4-fluorobencilamina, 4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadecafluoroundecilamina, 2,3-difluorobencilamina, 2,4-difluorobencilamina, 2,6-difluorobencilamina, 3,4-difluorobencilamina, 3,5-di-fluorobencilamina, 2-trifluormetilbencilamina, 3-trifluormetilbencilamina, y 4-trifluormetilbencilamina.

20 20. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el líquido no acuoso de absorción comprende un diluyente no acuoso.

21. El proceso de acuerdo con la reivindicación 20, en el que el diluyente es seleccionado de 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentanol ("OFP"); 2,2,3,3-tetrafluoropropanol ("TFP"); 2,2,3,3,3-pentafluoropropanol ("PFP"); 2,2,3,3,4,4-hexafluorobutanol ("HFB"); 2,2,2-trifluoroetanol ("TFE"); nonafluoro-1-hexanol; 4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoroheptanol; 1,1,3,3-hexafluoro-2-fenil-2-propanol; y mezclas de ellos.

25

Fig. 1

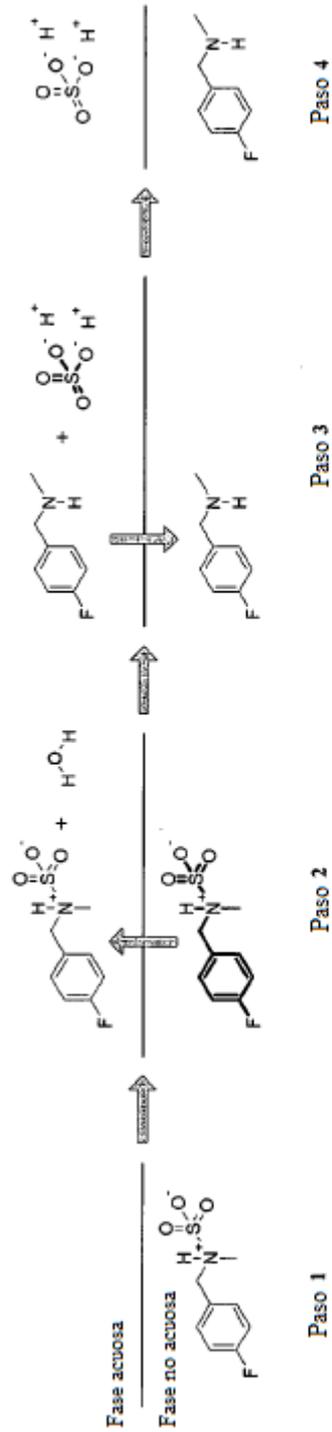


Fig. 2

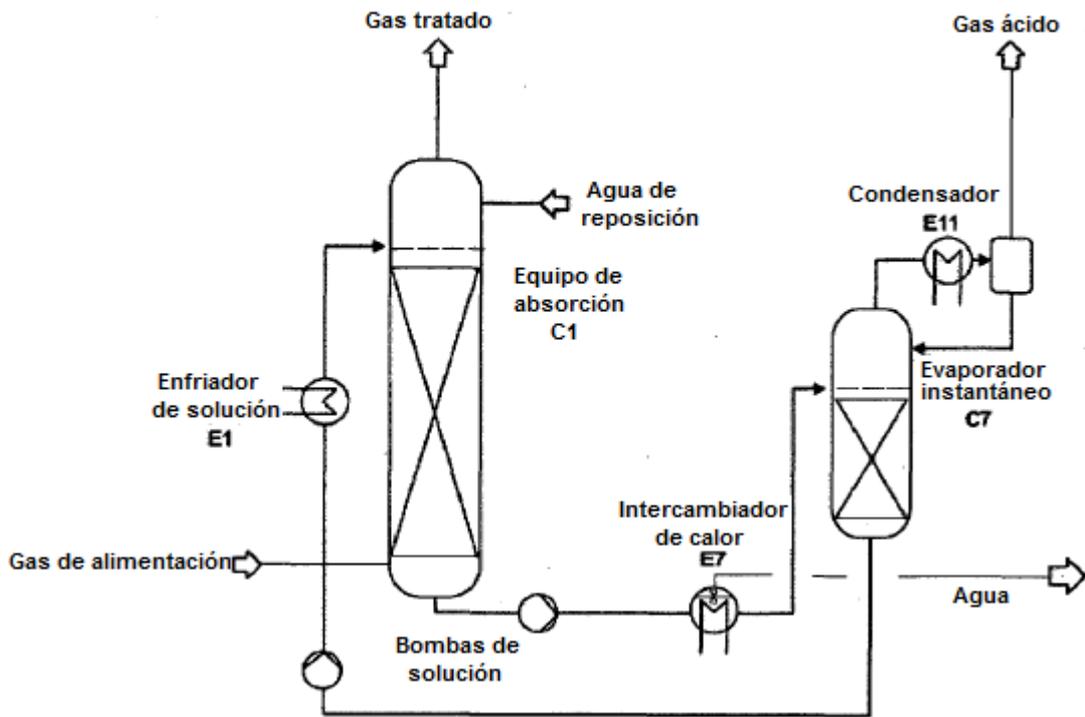


Fig. 3

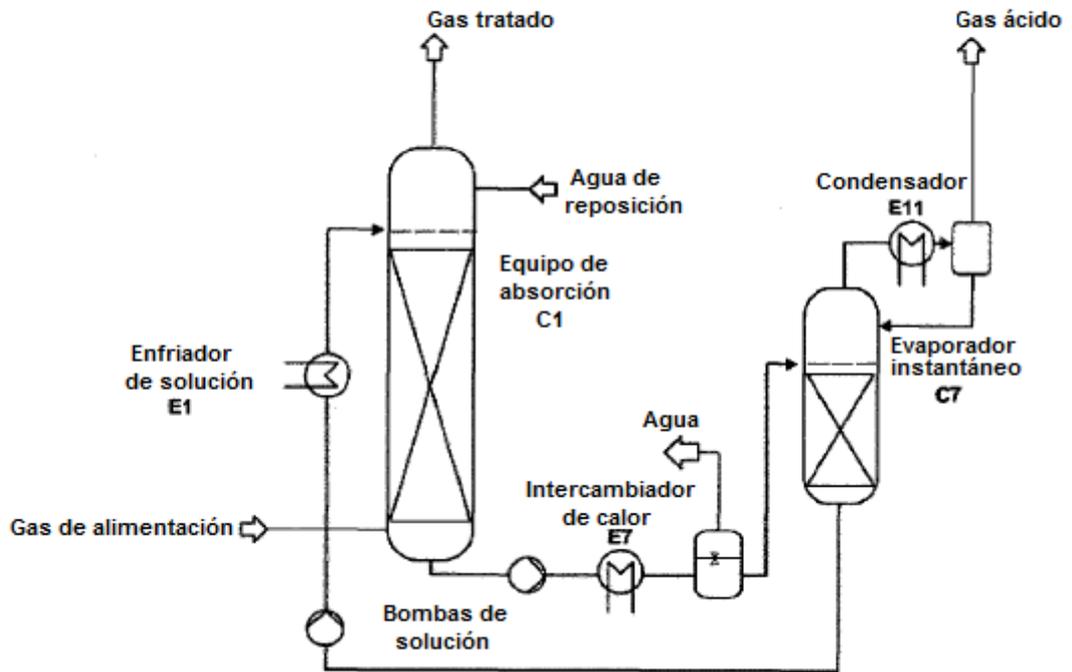


Fig. 4

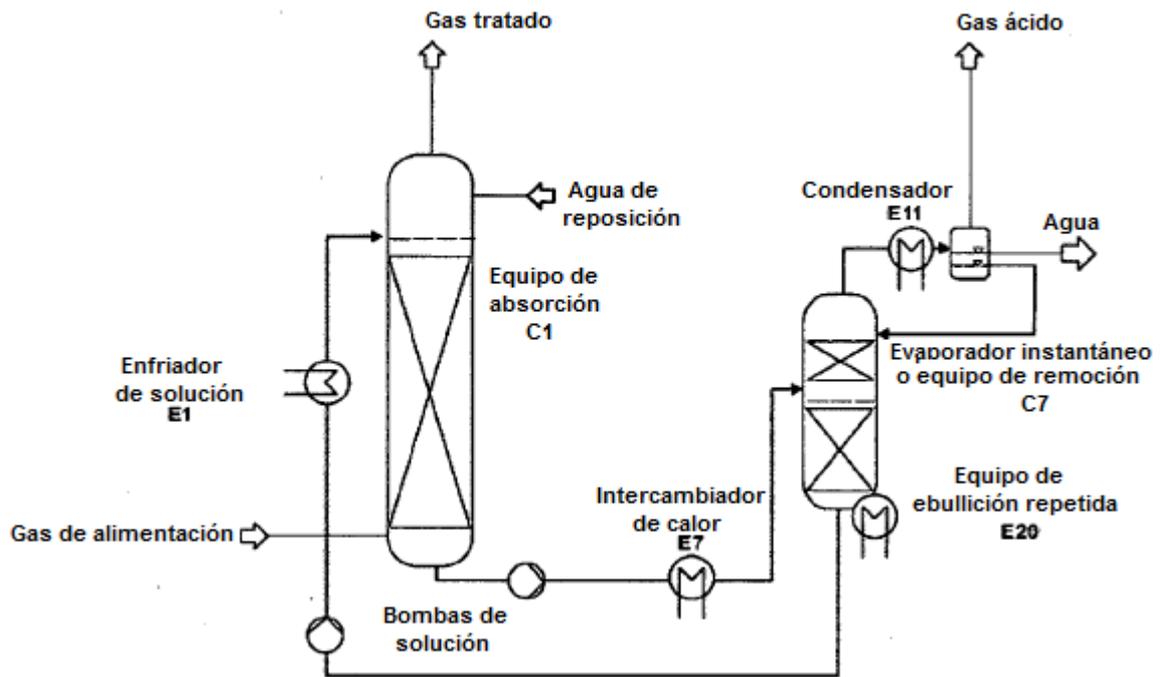


Fig. 5

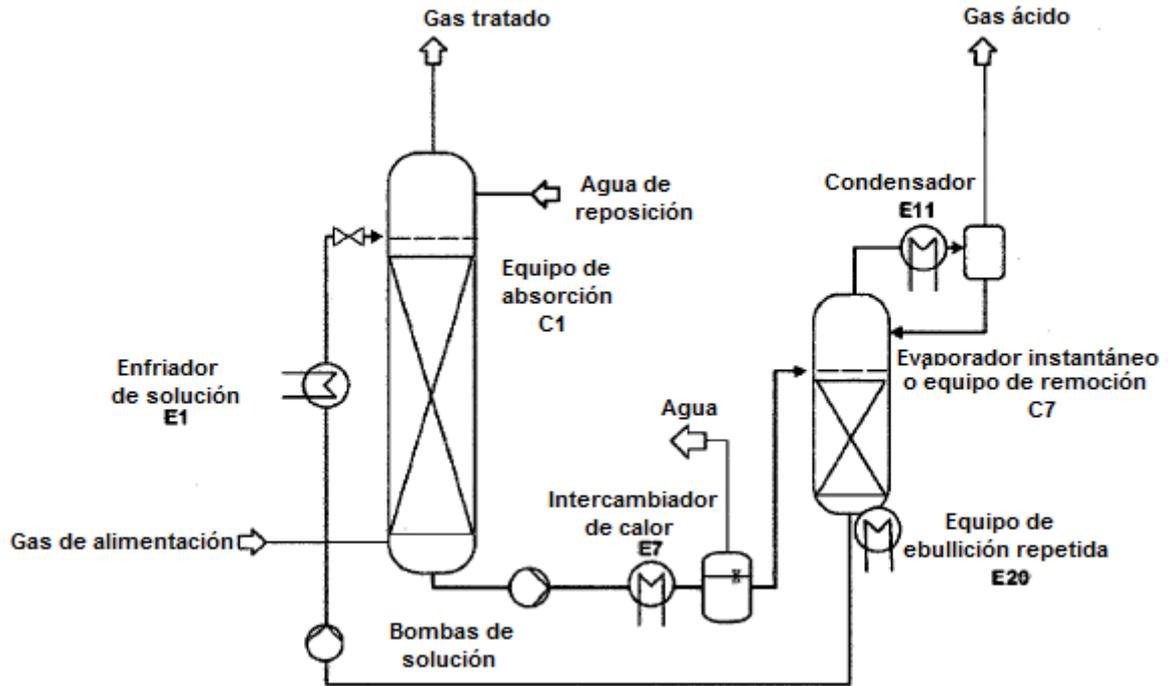


Fig. 6

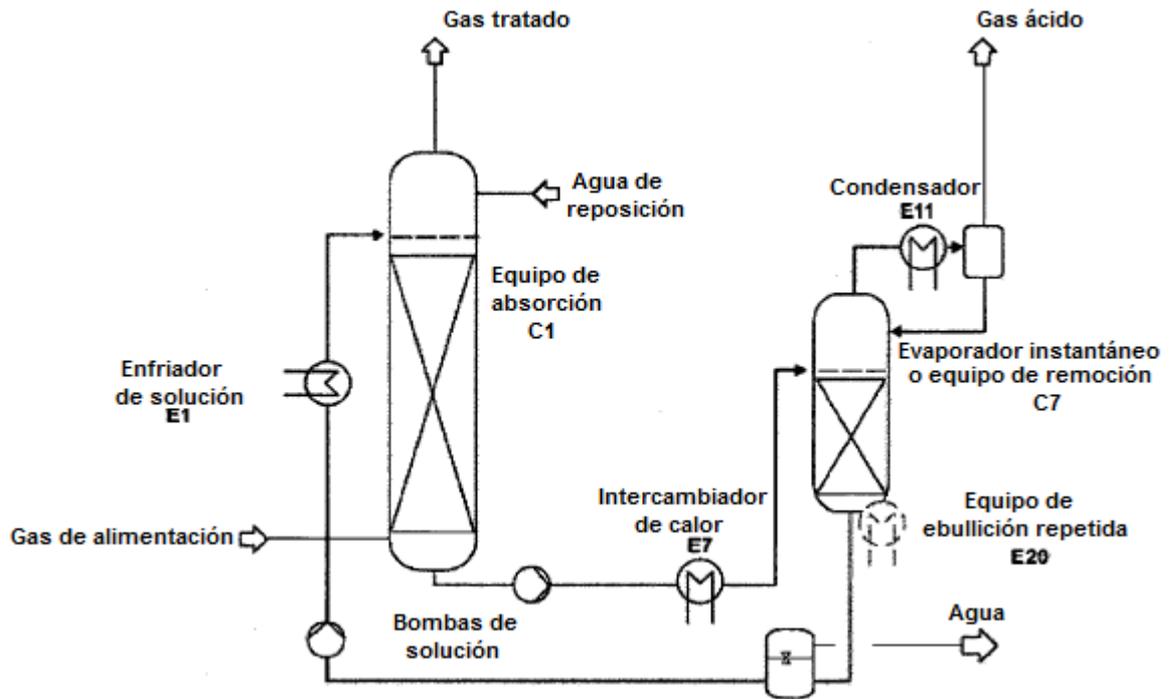


Fig. 7

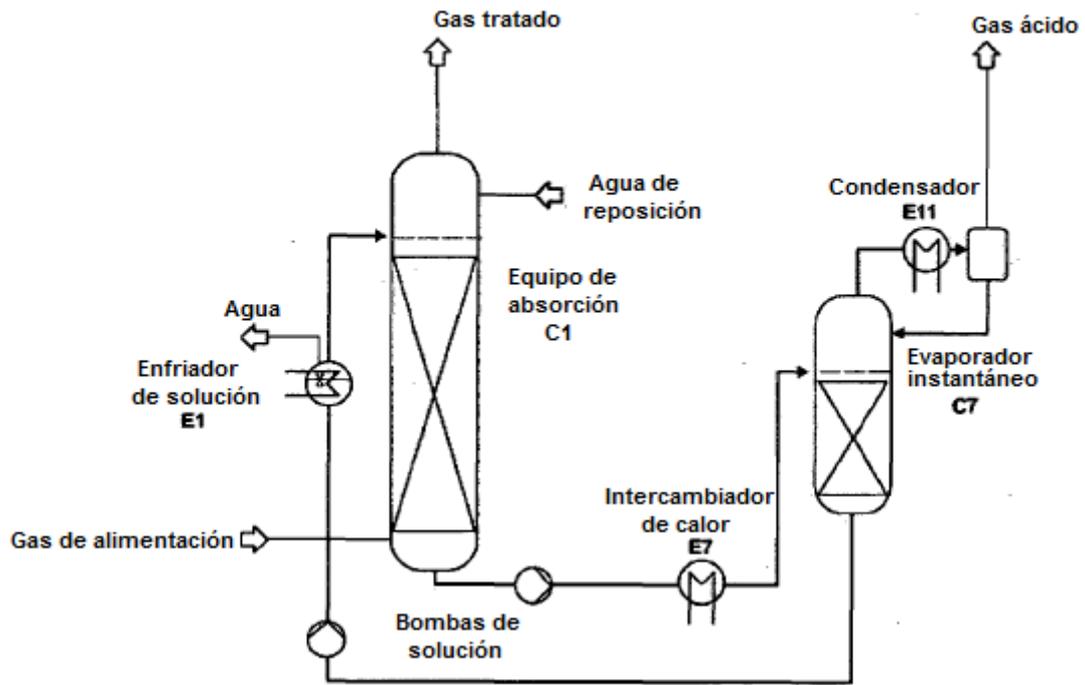


Fig. 8

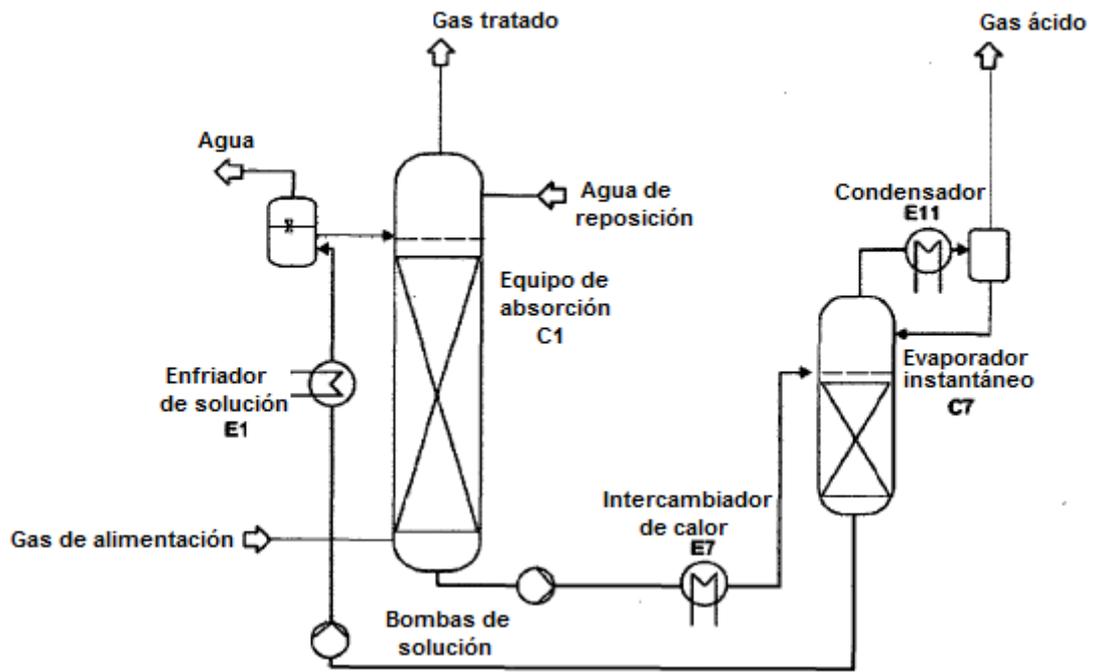


Fig. 9

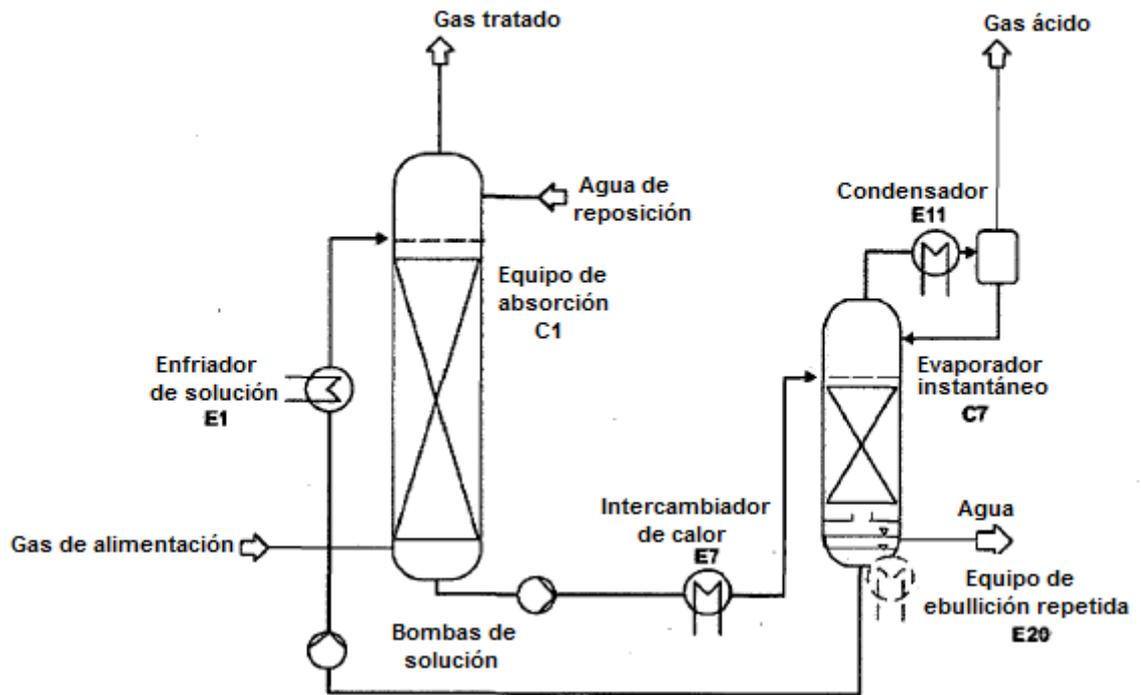


Fig. 10

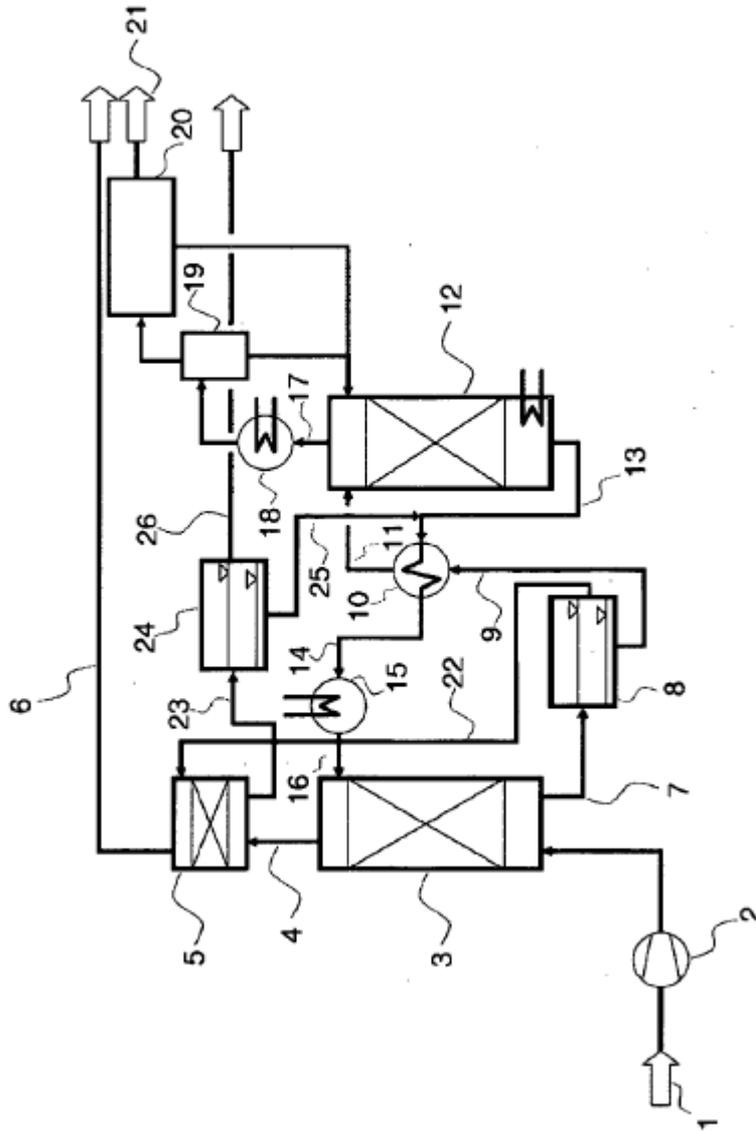


Fig. 11

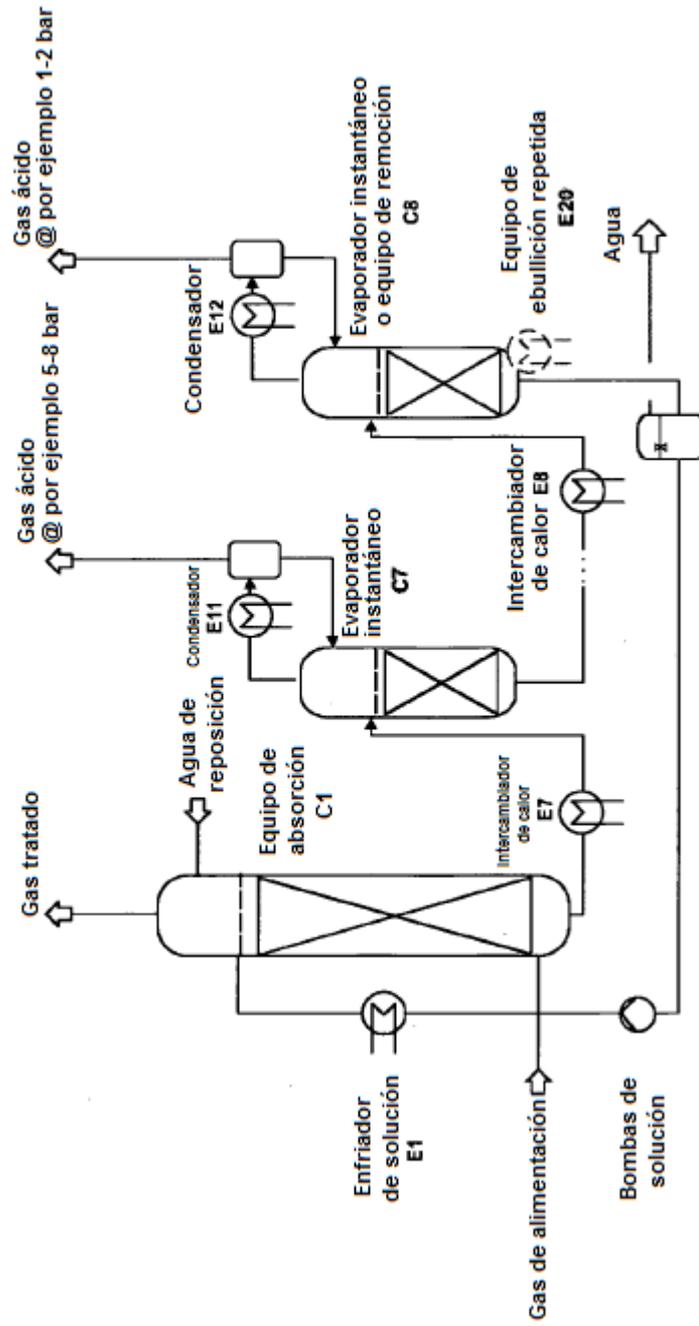


Fig. 12

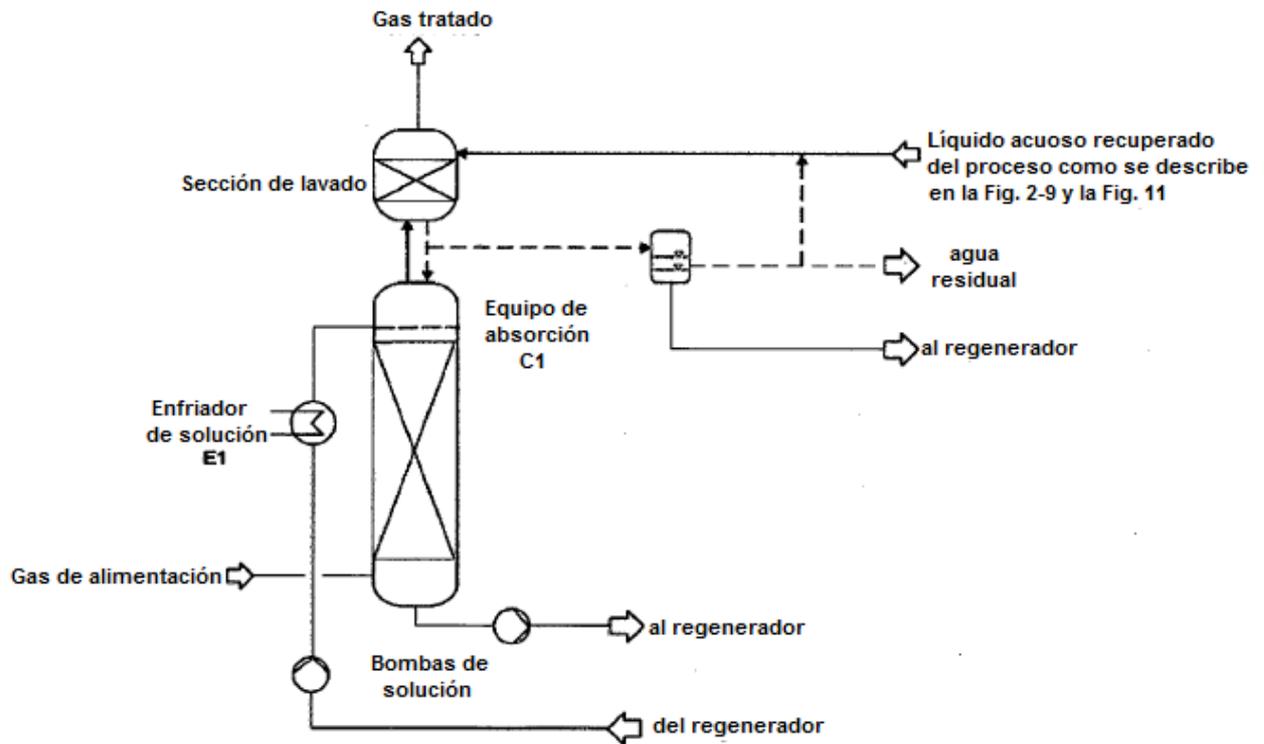


Fig. 13

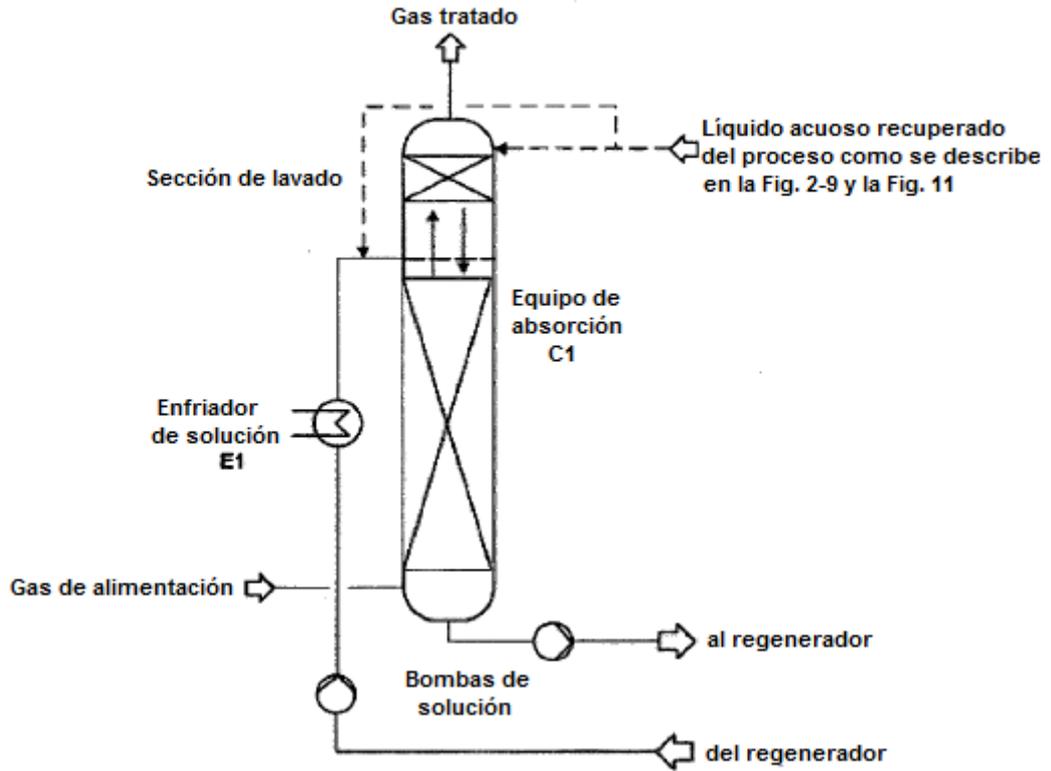


Fig. 14

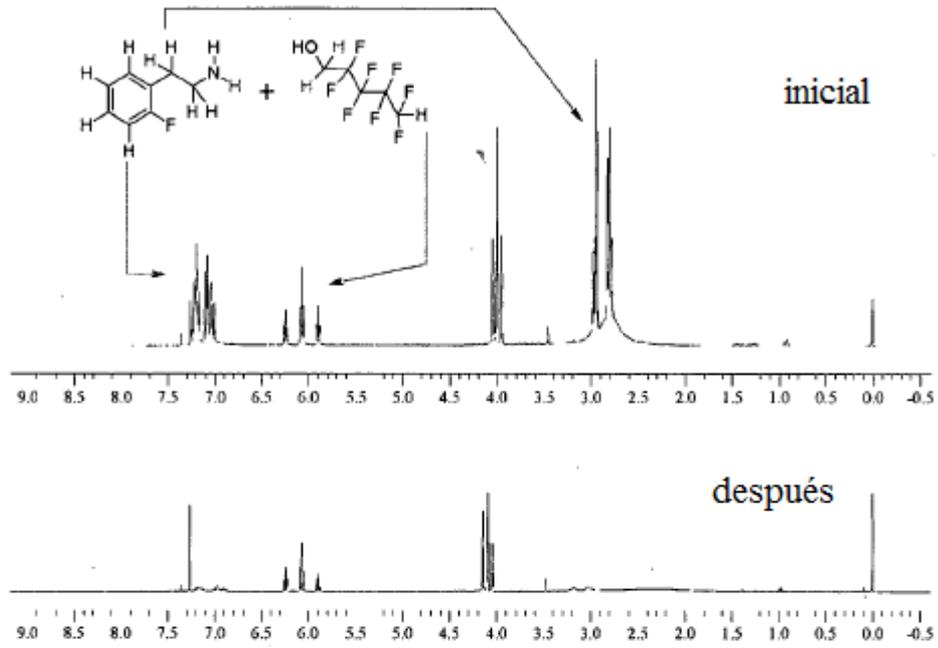


Fig. 15

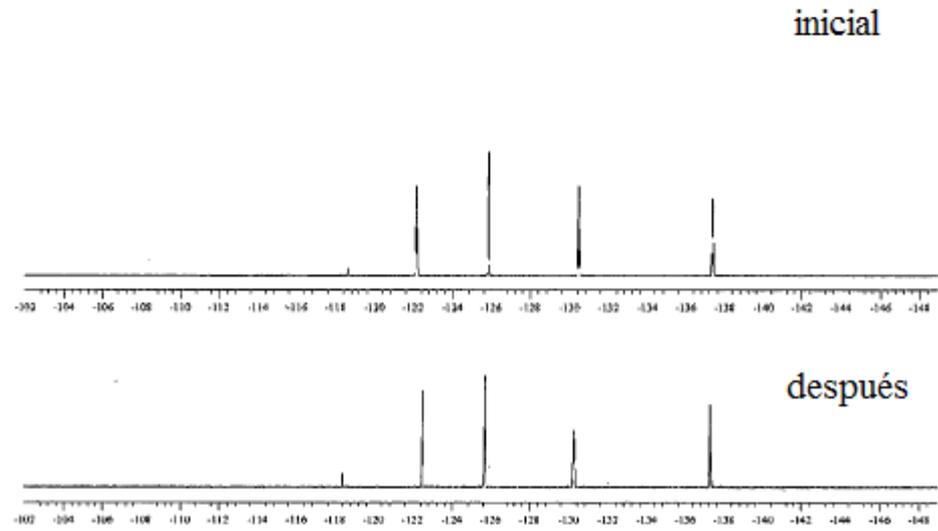


Fig. 16

