

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 555**

51 Int. Cl.:

B01D 53/14 (2006.01)

B01D 53/48 (2006.01)

B01D 53/62 (2006.01)

B01D 53/96 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2014 PCT/GB2014/053786**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15092427**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2014 E 14815841 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019 EP 3083012**

54 Título: **Procedimiento para la captura y liberación de gases ácidos**

30 Prioridad:

19.12.2013 GB 201322606

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

11.02.2020

73 Titular/es:

**C-CAPTURE LTD. (100.0%)
Nexus, Discovery Way
Leeds, LS2 3AA, GB**

72 Inventor/es:

**RAYNER, CHRISTOPHER MARK;
BARNES, DOUGLAS CAHALANE;
JAKAB, GERGELY y
SCHOOLDERMAN, CASPAR**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 741 555 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la captura y liberación de gases ácidos

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un nuevo enfoque para la captura de dióxido de carbono y proporciona materiales alternativos que pueden aplicarse de manera más conveniente y eficiente a la absorción y liberación de gas de dióxido de carbono y otros gases ácidos.

Antecedentes de la invención

10 Como resultado del uso creciente de combustibles fósiles, la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera se ha incrementado desde 280 ppm en tiempos pre-industriales a casi 400 ppm en 2013, ^{1,2} lo cual conduce a incrementos en las temperaturas globales promedio. Se espera que a mediano plazo sigan creciendo hasta que se establezcan suministros de energía que no den lugar a emisiones significativas de CO₂. ³ De acuerdo con la International Energy Agency World Energy Outlook [Perspectiva de energía mundial de la agencia internacional de energía] (2002), el incremento predicho en emisiones de CO₂ generadas por combustión es de alrededor de 1.8 % al año y para 2030 y si continúa a esta velocidad, será de 70 % por encima de los niveles de 2000. ⁴

15 Por lo tanto, sin una reducción significativa de las emisiones de CO₂, la temperatura global promedio puede incrementarse en 1,4-5,8 K para 2100.⁵ En vista de las abundantes reservas globales de carbón, este combustible es ampliamente usado para generar energía en muchos países en todo el mundo. Sin embargo, por cada unidad de generación de electricidad, la combustión de carbón produce aproximadamente el doble de cantidad de CO₂ si se compara con gas natural. Es probable que este problema se agrave en el futuro debido al incremento esperado en la
 20 combustión de carbón para unidades de generación de energía a fin de mantener el crecimiento económico de países en vías de desarrollo tales como China e India. Otros productores sustanciales de CO₂ incluyen fabricantes de cemento y plantas de producción de amoníaco. Sin embargo, el problema principal surge de centrales eléctricas a carbón, con más de 33 % de emisiones de CO₂ global actual que se origina en dichas plantas y este alto porcentaje ofrece una oportunidad real para la reducción de emisiones de CO₂ capturando CO₂ en la fuente, ⁶ concentrándolo y luego
 25 tratándolo mediante almacenamiento en elementos biológicos (por ejemplo, pozos de gas natural o el lecho marino), recuperación mejorada de petróleo o secuestro, de manera más probable mediante conversión química o bioquímica en productos útiles (por ejemplo, ácido fórmico, metanol, plásticos de policarbonato, polihidroxicarbonatos y biocombustibles).

30 El principal enfoque actual para absorción y extracción por arrastre de CO₂ en columnas empaquetadas se considera una tecnología madura que usa normalmente monoetanolamina acuosa (30 % p/p), o mezclas de aminas relacionadas, en calidad de medios de absorción.^{4,5,7} Sin embargo, este enfoque tiene problemas considerables, particularmente cuando se usa para tratar grandes volúmenes de gas de escape con bajas concentraciones de CO₂ (normalmente 3-5 % para gas natural y 10-15 % para combustión de carbón), ya que los procedimientos requieren el uso de equipo de gran tamaño, por lo cual representa un importante reto de ingeniería con altos costes de inversión. Los procedimientos
 35 actuales también son altamente intensos en energía, lo cual requiere usualmente que se incremente la temperatura de todo el disolvente de captura desde aproximadamente 40 °C a aproximadamente 120 °C; esta última temperatura se logra a presión. La operación de procedimientos a tales temperaturas y presiones también promueve la degradación del disolvente, la corrosión del equipo y las emisiones ambientales.

40 En la figura 1 se muestra un aparato típico en un procedimiento convencional de captura post-combustión (PCC), donde puede verse que un disolvente desgrasado se pone en contacto con un gas de escape enfriado en un absorbente. El CO₂ se absorbe desde el gas de escape en el disolvente; el disolvente rico resultante se bombea a través de un intercambiador de calor desgrasado-rico donde el disolvente rico se calienta a temperaturas de remoción por arrastre normalmente de 90° a 115 °C mediante absorción de calor desde el disolvente desgrasado. El CO₂ es desorbido luego en el extractor por arrastre con la ayuda de vapor, el disolvente desgrasado se enfría con el disolvente rico en el
 45 intercambiador de calor desgrasado-rico y el disolvente se sigue enfriando hasta temperatura de absorción y se alimenta de vuelta al absorbente. El CO₂ liberado del extractor por arrastre se enfría a continuación y se condensa el vapor de agua. Luego se comprime el CO₂, normalmente en seis etapas, desde la presión de extractor por arrastre a la presión requerida para, por ejemplo, una tubería de CO₂.

50 En una central eléctrica a carbón, el consumo normal de energía en el recalentador del extractor por arrastre puede ser tan alta como el 15-30 % de la producción de energía. Como consecuencia se ha calculado que la aplicación de la actual tecnología de captura de CO₂ a las centrales eléctricas incrementarían el precio de la electricidad en 70%. ² Además, la escala de la tecnología de captura de CO₂ tiene que ser potencialmente enorme para tratar con grandes volúmenes de gases de chimenea que deben ser tratados. Una central eléctrica grande, tal como Drax en Yorkshire Reino Unido, produce aproximadamente 55.000 toneladas de CO₂ al día.⁸ Esto corresponde un volumen de alrededor de 28 Mm³ a presión atmosférica, lo cual requeriría tratamiento diario. Con base en que CO₂ representa 10-15 % de una
 55 forma de escape típica de chimenea de quema de carbón, el volumen actual de gas que debe tratarse sería normalmente 7-10 veces esta cantidad. ²

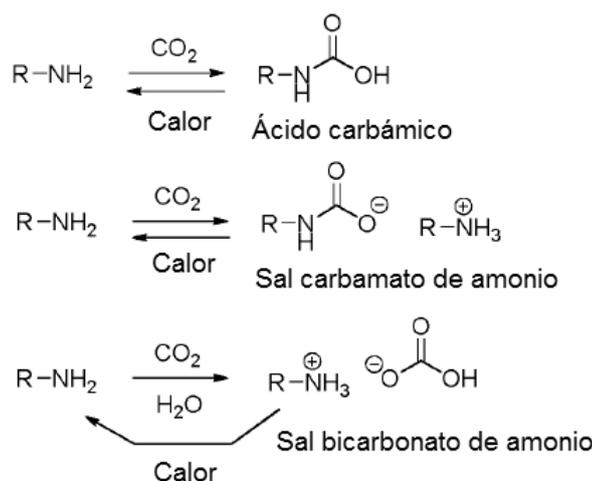
En principio, las tecnologías de separación de gas que se usan en la actualidad en la industria química, tales como absorción en disolventes químicos, adsorción usando un adsorbente sólido, separación con membrana y procedimientos pirogénicos pueden adaptarse todos para la captura de CO₂ postcombustión proveniente de centrales termo-eléctricas. Para este propósito también se están desarrollando enfoques alternativos tales como la captura de CO₂ precombustión, tal como en una planta de gasificación integrada y ciclo combinado (IGCC), y la combustión que usa oxígeno puro en lugar de aire (conocido como combustión de combustible oxigenado) para la producción de CO₂ listo para secuestro.⁷

Sin embargo, tales tecnologías no han sido desarrolladas todavía completamente para su utilización (en la actualidad se encuentran en producción una cantidad de plantas de demostración), no son adecuadas para la eliminación de CO₂ de los gases de chimenea que emanan de grandes centrales eléctricas, o no pueden ser modernizadas en instalaciones existentes. En consecuencia, la opción preferida del futuro inmediato parece ser la captura postcombustión de CO₂ por medio de absorción (depuración) en disolventes a base de amina con regeneración de disolvente mediante extracción por arrastre con vapor, porque este ya es un procedimiento bien establecido que encuentra uso ampliamente extendido en la industria química.^{4,5}

Aunque la absorción/extracción por arrastre sea una tecnología madura,⁹ esta sufre de problemas considerables cuando se usa para tratar grandes volúmenes de gas de escape. A pesar del uso altamente extendido de esta tecnología, la química subyacente se está volviendo más completamente entendida recientemente, principalmente debido a la conducta compleja de sistemas acuosos a base de amina.¹⁰ La situación se complica además por desarrollos recientes que utilizan sistemas acuosos mixtos de amina, tales como monoetanolamina (MEA) y N-metildietanolamina (MDEA),¹¹ y otras mezclas que contienen, por ejemplo, piperazina (PZ) y 2-amino-2-metilpropanol (AMP).¹² Sin embargo, mientras que estos materiales dan consideraciones energéticas más favorables, su gasto relativo, estabilidad y volatilidad presentan inconvenientes potenciales y los requisitos energéticos todavía son demasiado altos.^{12,13}

En la actualidad se usa ampliamente MEA para captura de CO₂ y normalmente sirve como punto de referencia para comparación con nuevos sistemas potenciales; esto también resalta algunas cuestiones importantes con enfoques a base de amina. De esta manera, se conoce que MEA se degrada después de uso prolongado, particularmente debido a la presencia de oxígeno residual en la corriente de gas de escape. También es importante que el coste de la composición de disolvente no debe ser excesivo en un procedimiento comercial viable. También se encuentra disponible una amplia variedad de otros disolventes y recientemente han sido evaluados los méritos relativos de estos disolventes y otros aspectos.¹² Parecería que el amoníaco¹⁴ ofrece algunas ventajas sobre MEA y otras aminas en sistemas de base acuosa en términos de requisitos de energía, estabilidad y eliminación, aunque el control de emisiones puede ser más desafiante.

Una consideración de la química de disolventes a base de amina muestra que existen tres rutas principales por las cuales las aminas pueden absorber CO₂, tal como se ilustra en el esquema 1.^{2,10}

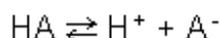


El mecanismo particular que opera en cualquier situación dada depende de las consideraciones del procedimiento tales como la presencia de agua disolvente, la concentración de amina y su estructura, pH y presión y concentración de CO₂. En sistemas de base acuosa es probable que todos los tres mecanismos estén operando, pero el mecanismo general incluye de manera predominante la sal de carbamato y el bicarbonato de amonio.¹⁰ El ácido carbámico es favorecido frecuentemente en disolventes de alta polaridad (por ejemplo, DMSO), pero de otra manera el carbamato de amonio es

la especie dominante en ambientes no acuosos. Todos los productos de adición de CO₂-amina se descarboxilan al calentar liberando CO₂ y regenerando la amina. Por ejemplo, en el caso de MEA acuosa la descarboxilación se lleva a cabo normalmente a 120 °C, a 0,2 MPa, que tiene implicaciones de energía significativas para todo el procedimiento.

5 En adición a las aminas, una gama de moléculas orgánicas puede capturar de manera reversible CO₂, frecuentemente cuando se convierten en sales básicas o si ellas mismas tienen basicidad inherente. El procedimiento más apropiado para determinar la aptitud de una molécula para la captura de CO₂ se basa en su pK_a, es decir en la acidez del ácido conjugado.

pK_a se define como el -log de K_a, la constante de disociación ácida y se deriva de las siguientes ecuaciones. Para:



$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[AH]}$$

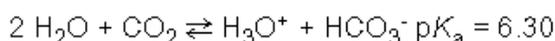
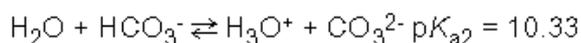
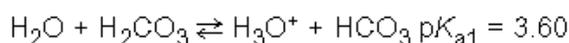
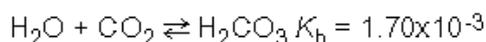
10

$$pK_a = -\log K_a$$

donde HA representa la especie ácida y las cantidades en corchetes son concentraciones. Los valores anotados usualmente se miden en agua (por lo tanto, H⁺ habitualmente se encuentra presente en forma de ion hidronio, H₃O⁺), a menos que se enuncie de otra manera, pero puede ser muy dependiente del disolvente (véase más adelante).

15

A diferencia de las aminas primarias simples, la mayoría de los disolventes para captura de CO₂ operan por la ruta de sal bicarbonato, donde el CO₂ es hidratado por medio de agua, facilitado por el disolvente básico. El pK_a de CO₂ en agua es de 6.3, lo cual surge de una combinación de los diversos equilibrios cuando CO₂ se disuelve en agua:



20

Por lo tanto, las bases adecuadas necesitan tener un pK_a significativamente más alto que estas en agua y habitualmente el valor debe encontrarse en el intervalo de 8-12. En sistemas acuosos, el pH también desempeña un papel importante en la determinación de especies activas en solución y la efectividad del procedimiento de captura y liberación. De nuevo, habitualmente se requiere un pH alcalino de 10-13 para absorción eficiente y habitualmente se controla mediante la adición de base (por ejemplo, hidróxido o aminas) a la solución. Puesto que estas soluciones absorben CO₂, el pH disminuye a medida que tiene lugar la neutralización de la base. Calentar la solución cargada con CO₂ libera CO₂ y regenera la solución básica para reutilizarla. Como alternativa, disminuir de modo significativo el pH de la solución (por ejemplo, mediante la adición de ácido) también induce una rápida descarboxilación por medio de la protonación de bicarbonato para formar ácido carbónico, el cual experimenta una conversión rápida de vuelta a CO₂ y agua.

25

30

La captura de gas ha sido un campo muy activo de investigación y hay un trabajo extenso en marcha usando bases, normalmente aminas, que reaccionan con CO₂ y que luego se liberan calentando para regenerar el disolvente original. Mientras que existen muchas variaciones diferentes de este tema, casi toda la técnica anterior utiliza el enfoque térmico para descarboxilación y regeneración de disolvente.

35

Estudios recientes usan alcoholes (o tioles) y bases apropiadas considerablemente alentadores, pero requieren condiciones anhidras, las cuales son una limitación importante para corrientes típicas de gas de escape.¹⁵ Las divulgaciones relacionadas incluyen la publicación WO-A-2008/068411, la cual enseña el uso de una base amidina o guanidina y un hidroxilo o tiol, y la publicación US-B-7799299, la cual divulga sistemas líquidos orgánicos que enlazan gas ácido (CO₂-BOLS) que permiten la separación de uno o más gases ácidos, nuevamente con base en amidinas y guanidinas que reaccionan con ácidos débiles tales como alcoholes y tioles, en la presencia de gases ácidos. La publicación WO-A-2012/031281 enseña la química relacionada donde una base nitrogenada reacciona para formar una sal carbamato o análogo de heteroátomo, sin formación sustancial de un éster carbonato o análogo de heteroátomo.

- Entre otros enfoques de la captura de CO₂, la publicación US-A-2006/0154807 discute una estructura derivada de ácido borónico que comprende una red orgánica enlazada de modo covalente que incluye una pluralidad de agrupaciones que contienen boro, enlazados conjuntamente por una pluralidad de grupos de enlace que pueden usarse para adsorber dióxido de carbono. De manera similar, la publicación WO-A-2008/091976 se refiere al uso de materiales que comprenden marcos orgánicos cristalinos que incluyen estructuras derivadas de ácido borónico, las cuales son útiles para el almacenamiento de moléculas de gas, tales como CO₂. La publicación GB-A-1330604, por otra parte, se refiere a la separación de dióxido de carbono de una corriente de gas mediante purificación con una solución acuosa de ácido ortobórico e hidróxido de potasio a 70° hasta 160 °C a una presión de 1 a 30 atmósferas.
- 5
- La publicación US-A-2005/0129598 enseña un procedimiento para separar CO₂ de una corriente gaseosa por medio de un líquido iónico que comprende un anión que tiene una función carboxilato, la cual se usa para acomplejar de manera selectiva el CO₂. El líquido iónico que es efectivamente una sal fundida con bajo punto de fusión, constituida completamente por iones, puede regenerarse y reciclarse fácilmente a continuación.
- 10
- La publicación GB-A-391786 divulga un procedimiento para la separación de dióxido de carbono por medio de soluciones acuosas que contienen álcali en combinación química con ácidos orgánicos sulfónicos o carboxílicos, que incluyen ácidos amino-sulfónicos, aminoácidos tales como alanina y asparaginas, mezclas de aminoácidos obtenidos por la degradación de albúminas, ácidos mono- y dicarboxílicos alifáticos débiles, e iminoácidos tales como ácido imino di-propiónico. los hidróxidos y óxidos de sodio, potasio, litio o sales de estos metales tales como los carbonatos, se usan preferiblemente en calidad de las bases.
- 15
- La publicación US-A-1934472 enseña un procedimiento para la eliminación de dióxido de carbono de gases de escape, el cual incluye tratar la mezcla gaseosa con una solución de carbonato de sodio o carbonato de trietanolamina y, a continuación, liberar el dióxido de carbono calentando el líquido resultante a presión reducida.
- 20
- La publicación US-A-1964808 relata un procedimiento para la eliminación de dióxido de carbono de mezclas gaseosas, el cual incluye tratar las mezclas con una solución de un borato de amina y, a continuación, liberar el dióxido de carbono calentando el líquido resultante.
- 25
- La publicación US-A-1990217 divulga un procedimiento para la eliminación de sulfuro de hidrógeno de mezclas gaseosas, el cual incluye tratar las mezclas con soluciones de bases inorgánicas fuertes, tales como compuestos de metal alcalino o alcalinotérreo, con ácidos orgánicos que contienen grupos de ácido carboxílico o sulfónico y, si se desea, liberar el sulfuro de hidrógeno mediante calentamiento.
- 30
- La publicación US-A-2031632 se refiere a la eliminación de gases ácidos de mezclas gaseosas tratando las mezclas con soluciones de compuestos amino orgánicos básicos, tales como etanolaminas, en presencia de compuestos de arsénico o de vanadio, y la liberación de gases ácidos mediante calentamiento.
- 35
- La publicación GB-A-786669 se refiere a la separación de dióxido de carbono o sulfuro de hidrógeno de una mezcla gaseosa mediante un procedimiento que usa una solución alcalina que contiene un aminoácido o una proteína bajo presión y a temperatura elevada, mientras que la publicación GB-A-798856 divulga la separación de dióxido de carbono de una mezcla gaseosa por medio de una solución alcalina que contiene un compuesto orgánico o inorgánico de arsénico, en particular óxido arsenioso por definición, o en forma de arsenito. En cada caso puede efectuarse una regeneración pasando aire caliente o vapor a través de la solución y la solución alcalina puede contener carbonato, fosfato, borato, arsenito o fenato de sodio, potasio o amonio o una etanolamina, mientras que el ácido bórico, el ácido silícico y las sales de zinc, selenio, telurio y aluminio actúan como agentes sinérgicos para el óxido arsenioso.
- 40
- De manera similar, la publicación GB-A-1501195 se basa en un procedimiento que usa una solución acuosa de un carbonato de metal alcalino y un aminoácido, para la eliminación de CO₂ y/o H₂S de mezclas gaseosas y el mejoramiento en esta ocasión incluye la adición de compuestos de arsénico y/o vanadio a la solución absorbente en calidad de inhibidores de corrosión. Nuevamente, la regeneración de los gases se efectúa a continuación.
- 45
- La publicación US-A-2840450 enseña la eliminación de dióxido de carbono de mezclas gaseosas mediante un procedimiento que incluye tratar las mezclas con una solución alcalina de un aminoalcohol alifático, carbonato, fosfato, borato, fenolato monovalente o fenolato polivalente de sodio, potasio o amonio en la presencia de ácido selenioso o ácido telurioso, o sus sales de metal alcalino y, a continuación, liberar el dióxido de carbono mediante calentamiento del líquido resultante.
- 50
- La publicación US-A-3037844 se refiere a un procedimiento para la eliminación de dióxido de carbono de mezclas gaseosas, el cual incluye tratar las mezclas con una solución acuosa de un carbonato, fosfato, borato o fenolato de un metal alcalino o de amonio en la presencia de anhídrido arsenioso y, a continuación, liberar el dióxido de carbono.
- La publicación GB-A-1091261 contempla un procedimiento para la separación de CO₂ y/o H₂S de mezclas gaseosas, el cual requiere hacer pasar la mezcla a través de un líquido absorbente que comprende una solución acuosa de una sal de metal alcalino de un ácido débil, tal como carbonato de potasio o fosfato tripotásico, y luego hacer pasar el líquido

que contiene gases ácidos disueltos a regenerador donde el líquido se calienta y se someten a extracción mediante arrastre con vapor para liberar gases ácidos.

5 La publicación US-A-4217238 se refiere a la eliminación de componentes ácidos de mezclas gaseosas poniendo en contacto soluciones acuosas que comprenden una sal básica y un activador para la sal básica que comprende al menos una amina estéricamente impedida y un aminoácido que es un co-disolvente para la amina estéricamente impedida.

La publicación US-A-4440731 enseña composiciones inhibitoras de corrosión para usar en procedimientos donde se pone en contacto gas-líquido absorbente acuoso para recuperar dióxido de carbono de los gases de escape; el procedimiento emplea carbonato de cobre en combinación con uno o más de dihidroxiethylglicina, permanganato de metal alcalino, tiocianato de metal alcalino, óxidos de níquel o bismuto con o sin un carbonato de metal alcalino.

10 Igualmente, la publicación US-A-4446119 contempla una composición inhibitora de corrosión para la separación de gases ácidos, tales como dióxido de carbono, de corrientes de alimentación de hidrocarburo, la cual en esta ocasión contiene una solución, por ejemplo, de una alcanolamina con agua o disolventes orgánicos y pequeñas cantidades de compuestos solubles de tiocianato o compuestos solubles de bismuto trivalente, con o sin compuestos solubles de níquel o cobalto divalente.

15 La publicación CN-A-102764566 describe el uso de una sal de 1,2,4-triazol con imidazolio o sales de tetrazol para captura de gases ácidos que incluyen CO₂ en agua o una gama de otros disolventes, mientras que la publicación WO-A-2009/066754 reporta el uso de imidazoles en combinación con aminas para la captura de CO₂.

20 La publicación US-A-4624838 divulga un procedimiento para retirar gases ácidos que usan un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros que tienen un pK_a de no más de aproximadamente 8, con imidazol en calidad de compuesto heterocíclico preferido de nitrógeno; y la publicación US-A-4775519 divulga una mezcla de N-metildiethanolamina con imidazol o un imidazol sustituido con metilo para capturar CO₂.

25 Se ha informado sobre sales de triazol solas para usar en sistemas no acuosos (particularmente DMSO), lo cual supera algunos de los problemas de solubilidad. ¹⁷ En este caso, se informa que la captura de CO₂ ocurre mediante reacción directa de triazolato con CO₂, lo cual forma un nuevo enlace N-C covalente; éste es un mecanismo diferente de aquel que probablemente opera en condiciones acuosas, donde la captura ocurre de la manera más probable por medio de la formación de bicarbonato. También se ha divulgado que las sales iónicas líquidas de triazol son agentes de captura de CO₂. ¹⁸

30 El guanazol ha sido usado en calidad de ligando para catalizadores en la reducción electroquímica de CO₂, ¹⁹ y marcos metal-orgánicos (MOFs) que tienen un potencial como absorbentes sólidos para la captura de CO₂, pero estos materiales tienen mecanismos muy diferentes mediante los cuales operan y procedimiento de ejecución comercial. ²⁰

35 En la publicación WO-A-2011/135378 se divulga un método para la captura de gas dióxido de carbono que comprende poner en contacto el dióxido de carbono con una composición que comprende al menos dos compuestos seleccionados de compuestos básicos, al menos uno de los cuales es un compuesto orgánico y al menos uno de los cuales es una sal inorgánica. Normalmente, los compuestos orgánicos básicos pueden comprender compuestos de amino o sales obtenidas mediante tratamiento de compuestos orgánicos débilmente ácidos con bases.

Otros procedimientos alternativos para la separación de CO₂ han sido analizados y una comparación de estos sugiere que la difusión por membrana es potencialmente el procedimiento más poderoso, pero requiere materiales de membrana adecuados para desarrollarse. ¹⁶

40 Por lo tanto, es evidente que la liberación térmica de CO₂ y la regeneración de disolvente es el enfoque principal usado en los procedimientos de captura de ácido-base de la técnica precedente. En algunos casos, las temperaturas requeridas pueden ser sustancialmente inferiores a aquellas para aminas convencionales, pero los procedimientos todavía requieren un aporte energético importante o tienen aspectos limitantes de otra manera para su tecnología. Los procedimientos alternativos para liberar CO₂ y regenerar disolvente son muy limitados.

45 Una excepción notable, no obstante, se divulga en la publicación WO-A-2006/082436 que se refiere a un dispositivo de separación de gas para separar un gas reactivo, tal como CO₂, de una mezcla gaseosa; el dispositivo comprende electrodos, ánodo y cátodo, porosos separados por una membrana iónica; el ánodo es impregnado con un disolvente o compuesto absorbente, mientras que el cátodo es impregnado con un líquido eléctricamente conductor. Entre los compuestos adsorbentes adecuados para este propósito se encuentran aminas, ácidos sulfónicos y ácidos carboxílicos. La absorción, la desorción o ambas son estimuladas mediante la aplicación de carga eléctrica a los electrodos. Un estudio reciente divulgado por M.C. Stern, F. Simeon, H. Herzog y T.A. Hatton, Energy Environ. Sci., 2013, 6, 2505, también describe la regeneración de amina mediada de una manera electroquímica mediante reducción de cationes de metal que de otra manera reaccionan con aminas y desplazan CO₂.

50 Las publicaciones WO98/25688, WO2012/139219, US2004/253159, US2013/039829 y US4133650 divulgan procedimientos y composiciones para capturar CO₂ u otros gases ácidos.

La publicación US2005/129598 divulga composiciones para la captura de CO₂ que incluyen líquidos iónicos que comprenden guiones carboxilato.

5 No obstante, es claro que los procedimientos actuales para captura de CO₂ y otros gases ácidos son caros y se encuentran lejos del ideal para una aplicación a gran escala; por lo tanto, la presente invención intenta tratar este problema proporcionando una solución que sea relativamente simple y use procedimientos y consumibles que no sean caros. El procedimiento de la presente invención busca proporcionar exigencias energéticas más bajas para la descaboxilación y puede operar a temperaturas mucho más bajas (preferiblemente, a temperatura ambiente), lo cual minimiza emisiones atmosféricas y degradación. Estos aspectos son una preocupación creciente con los sistemas a base de amina en la medida que se están volviendo más evidente a la luz de estudios pilotos recientes, particularmente con respecto a la implementación a gran escala en áreas tales como centrales eléctricas, fabricación de cemento y acero, fabricación de cerveza y procedimientos químicos de gran escala tales como la producción de amoníaco.

10 Los sistemas de captura concebidos por la presente invención también serían adecuados para usar en aplicaciones especializadas de menor escala, tales como en submarinos, naves aéreas y otros ambientes cerrados. Además, en vista del incremento potencialmente drástico en la eficiencia del procedimiento de la invención al compararse con procedimientos convencionales, la tecnología también tiene una aplicación potencial para la captura de CO₂ directamente de la atmósfera. También es concebible el uso de la tecnología para la captura de otros gases ácidos (por ejemplo, H₂S y SO₂) o mezclas de los mismos en aplicaciones tales como endulzamiento y desulfurización de gas natural.

15 Mientras que se conoce que la manipulación de la acidez (pK_a) de ácidos y bases puede lograrse mediante variación de composición de disolvente, es sorprendente que esto puede adaptarse para proporcionar un procedimiento altamente eficiente para la captura y liberación de CO₂, donde la variación de la composición del disolvente proporciona la transformación requerida en condiciones entre la operación de captura y liberación (por ejemplo, cambiando el pK_a relativo de bicarbonato y un agente de captura), antes que necesitar los procedimientos accionados térmicamente de la técnica precedente. Un procedimiento así también puede usarse conjuntamente con otros mecanismos, tales como liberación térmica, pero en condiciones mucho más suaves y más controladas que las requeridas anteriormente. En una forma alternativa de realización, la composición de disolvente puede controlarse para optimizar el equilibrio ácido base en un procedimiento de captura y liberación, de modo que no puedan usarse agentes de captura no convencionales y la composición de disolvente pueda optimizarse para minimizar el aporte energético en el ciclo de captura/liberación.

Resumen de la invención

20 La presente invención se deriva de una apreciación por parte de los inventores de que el valor de pK_a de un compuesto dado, que es una función de la estabilidad de su base conjugada, puede verse influenciada de modo significativo por efectos de disolvente, de modo que el mismo ácido puede tener valores de pK_a significativamente diferentes en diferentes disolventes o combinaciones de disolvente. El alcance de esta dependencia varía con características estructurales tales como el enlace de hidrógeno intramolecular, los grupos funcionales que estabilizan la carga cercana o la deslocalización de la carga, lo cual ayuda a la disipación de la carga negativa de la base conjugada.

35 Por lo tanto, los aniones que carecen de estabilidad estructuralmente inherente se ven forzados a depender de la polaridad y de la capacidad para donar enlace de hidrógeno que tiene el disolvente, lo cual hace su valor de pK_a sustancialmente más dependiente del disolvente. En consecuencia, se encuentra que una gama de compuestos que generalmente serían considerados inadecuados para propósitos de captura de CO₂ debido a su baja basicidad pueden usarse para tales propósitos si su pK_a relativo a aquel del CO₂ cambia significativamente en un sistema particular de disolvente.

40 La basicidad de las especies formadas mediante desprotonización de un ácido se refiere estrechamente a su capacidad de capturar CO₂ de modo que si la basicidad puede controlarse por el disolvente también puede controlarse la reactividad hacia CO₂ si existe un cambio significativo en la basicidad con relación a aquella de CO₂. La característica clave demostrada por los inventores es que el pK_a efectivo de CO₂ (y otros gases ácidos) puede variar en relación con los ácidos conjugados de los agentes de captura cambiando la composición de disolvente. Esto permite la manipulación de valores de pK_a para controlar la captura y liberación de CO₂ (u otros gases ácidos), lo cual facilita el ajuste de un sistema para minimizar necesidades de energía y permitir trabajar a bajas temperaturas, por lo cual se minimiza la degradación de disolvente y emisiones ambientales.

45 Por lo tanto, sería concebido un procedimiento de captura en el cual la captura del ácido requiere un pK_a relativamente alto (más alto que para CO₂) de modo que la sal del ácido capturará CO₂ y reformará el ácido y, de la manera más probable, una sal de bicarbonato. Esto se lograría de la manera más efectiva en un disolvente que incremente el pK_a del ácido (y por lo tanto la fuerza de la base conjugada) en relación con CO₂. Para promover el procedimiento de liberación, el pK_a del ácido necesitaría reducirse de modo que tenga una acidez comparable o más alta que la del bicarbonato para facilitar la descaboxilación por medio de un procedimiento mediado con ácido convencional (véase antes).

50 En disolventes mezclados, el pK_a efectivo de un ácido se encuentra entre los valores de pK_a medidos en los disolventes individuales y es aproximadamente proporcional a la composición de la mezcla. Como consecuencia, cambiar la

composición del disolvente adicionando o eliminando componente puede provocar en ciertos casos un desplazamiento en la fuerza ácida de varios órdenes de magnitud. De manera importante, también puede cambiar la acidez relativa de ácidos presentes en una solución ya que no todos los ácidos se ven afectados al mismo grado debido a la naturaleza variable de solvatación y su importancia en estabilización del anión.

- 5 Este fenómeno puede ilustrarse mediante referencia a un ejemplo específico. De esta manera, se sabe que el pK_a de ácido acético varía ampliamente cuando se combina con un disolvente y el valor de pK_a es variable y depende de la naturaleza y de la composición del disolvente, tal como se ilustra en la tabla 1, la cual muestra los valores observados en disolventes puros; los valores intermedios pueden obtenerse mediante el uso de mezclas de disolventes apropiadas.

Tabla 1 Variación de pK_a de ácido acético con disolvente

Item	Disolvente	Valor de pK_a
1	Agua	4,76
2	MeOH	9,7
3	EtOH	10,3
4	DMSO	12,3
5	DMF	13,3
6	<i>t</i> -BuOH	14,2
7	1,2-Dicloroetano	15,5
8	MeCN	23,51

10

La presente solicitud contempla la aplicación de tal enfoque de manipulación de disolvente a la captura y liberación de CO_2 y otros gases ácidos, mitigando de esta manera la penalización energética asociada con procedimientos térmicos. De hecho, se encuentra que el método de la presente solicitud puede operar a temperaturas mucho más bajas (preferiblemente temperatura ambiente), lo cual minimiza de esta manera las emisiones atmosféricas y la degradación.

- 15 En teoría, los bicarbonatos (y el CO_2) cambiarán los valores de pK_a al cambiar las composiciones del disolvente, pero de manera sorprendente esto no ocurre al mismo grado que, por ejemplo, con carboxilatos estructuralmente relacionados y cambios relativos de pK_a permiten una carboxilación y descarboxilación superficiales simplemente cambiando la composición de disolvente. Normalmente los agentes de captura que se emplean en el procedimiento de la presente invención tienen valores de pK_a en las composiciones de captura que caen generalmente en el intervalo de 10-13,5.

- 20 Por lo tanto, según un primer aspecto de la presente invención se proporciona un procedimiento para la captura de CO_2 en una composición, la captura de dichos CO_2 de dicha composición y la subsiguiente regeneración de dicha composición para reutilizarla; dicho procedimiento comprende realizar la etapa a) de:

- (a) capturar el CO_2 poniendo en contacto al menos un gas con una composición de captura que comprende al menos una sal metálica de un ácido carboxílico, al menos un disolvente no acuoso miscible con agua y un disolvente práctico
 25 seleccionado de agua y un disolvente alcohólico; donde dicha al menos una sal metálica de un ácido carboxílico se encuentra presente inicialmente en dicha composición a nivel entre 1M y 14M; dicho disolvente no acuoso miscible con agua se selecciona de sulfóxido de dimetilo (DMSO), N-metilpirrolidinona (NMP), dimetilformamida (DMF), tetrahidrofurano (THF), 2-metiltetrahidrofurano, acetonitrilo, sulfolano, 1,1,3,3-tetrametilurea (TMU), N,N'-dimetil-N,N'-trimetilenurea (1,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidinona (DMPU)), 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMI), 1,4-dioxano,
 30 1,3-dioxolano, ésteres de lactato, poliéteres, acetona, anisol, benzonitrilo, alcohol bencilico, 1-butanol, 2-butanol, ter-butanol, 2-butoxietanol, acetato de 2-butoxietilo, acetato de 2-(2-butoxi)etilo, acetoacetato de ter-butilo, disulfuro de carbono, ciclohexanona, dietoxietano, 1,2-dimetoxietano, N,N-dimetilacetamida, etanol, 2-etoxietanol, formiato de etilo, etilenglicol, éter dietílico de etilenglicol, 2-etil-1-hexanol, formamida, glicerol, 1-heptanol, 2-heptanona, 1-hexanol, 2-hexanol, 2-metoxietanol, acetato de 2-metoxietilo, 1-metoxi-2-propanol, 3-metil-1-butanol, metil butil cetona, metil isobutil cetona,
 35 cetona, metil etil cetona, formiato de metilo, 5-metil-2-hexanona, 4-metil-2-pentanol, 2-metil-1-propanol, nitrobenzono, nitrometano, 1-octanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 2-pentanona, 3-pentanona, 1-propanol, 2-propanol, propionaldehído, 2-propoxietanol, tetralina, trietil ortoformiato y 3,5,5-trimetil-1-hexanol;

y luego realizando, en orden, las etapas b) y c):

(b) liberar dicho CO_2 adicionando al menos un disolvente práctico seleccionado de agua y un disolvente alcohólico; y

- 40 (c) regenerar la composición de captura mediante eliminación parcial o completa de dicho disolvente práctico adicionado de dicha composición.

Dicha agua o dicho disolvente alcohólico pueden estar presentes en la composición en niveles hasta de 80% p/p, pero generalmente se encuentran presentes en cantidades más limitadas de aproximadamente 1-50% p/p (en relación con el disolvente no acuoso), de modo más típico 1-20% p/p, y del modo más típico a niveles de 5-10% v/v.

- Las sales de ácidos carboxílicos se forman normalmente a partir del correspondiente ácido carboxílico y una base y, para tener una actividad significativa de captura de CO₂, tienen que estar presentes en forma de las especies predominantes. Si se usan bases débiles, entonces el ácido residual limitará la eficiencia de captura. Los ácidos carboxílicos más simples son adecuados para usar en este procedimiento, a menos que tengan características estructurales adicionales que limiten los cambios de pK_a inducidos por el disolvente, tales como la capacidad de formar enlaces de hidrógeno intramoleculares (lo cual reduce de esta manera el impacto de solvatación sobre la estabilización del anión), en cuyo caso se esperaría una disminución significativa en las capacidades de captura y la captura inducida por el disolvente.
- Las sales de ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos pueden usarse para los propósitos de la invención. Los ácidos carboxílicos alifáticos adecuados pueden seleccionarse de ácidos carboxílicos de cadena recta, ramificada o cíclicos que pueden estar sustituidos o no sustituidos por grupos sustituyentes o por sistemas anulares aromáticos o heteroaromáticos. Ácidos policarboxílicos tales como ácidos di-, tri- y tetra-carboxílicos también son adecuados ya que son ácidos poliméricos tales como poliácido acrílico y poliácido metacrílico, y los ácidos carboxílicos poliméricos tales como los vici polímeros que contienen ácidos carboxílicos derivados naturalmente, que incluyen ácido algínico (de algas) y pectina (de paredes celulares vegetales). Las sales de ácidos carboxílicos aromáticos simples, tales como ácido benzoico, también son adecuados para los propósitos de la invención, como son las sales de carboxilato zwitteriónicas, que incluyen betaína (Me₃N⁺CH₂CO₂⁻) y homólogos asociados. Tales sales pueden encontrarse en solución, suspensión o dispersión.
- Normalmente dicha sales son sales de ácidos carboxílicos alifáticos de C₁₋₂₀, más típicamente sales de ácidos carboxílicos alifáticos de C₁₋₈, tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isovalérico o ácido pivalico. Dichas cadenas alifáticas pueden ser cadenas rectas o ramificadas.
- Dicho al menos un disolvente no acuoso miscible con agua puede seleccionarse de todos los disolventes disponibles, miscibles con agua al menos parcialmente, opcionalmente miscibles con agua completamente, no acuosos, pero que comprende normalmente al menos un disolvente polar, el cual es de la manera más típica aprótico. Disolventes particularmente adecuados pueden incluir, por ejemplo, sulfóxido de dimetilo (DMSO), N-metilpirrolidinona (NMP), dimetilformamida (DMF), tetrahidrofurano (THF), 2-metiltetrahidrofurano, acetonitrilo, sulfolano, 1,1,3,3-tetrametilurea (TMU), N,N'-dimetil-N,N'-trimetileurea (1,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidinona (DMPU)), 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMI), 1,4-dioxano, 1,3-dioxolano, ésteres de lactato tales como lactato de etilo o poliéteres, por ejemplo, éteres de glicol que incluyen (poli)alquilenglicol, éteres de (poli)alquilo tales como éter dimetilico de dipropilenglicol (proglida) o éter dietílico de dietilenglicol. En algunas formas de realización la miscibilidad con agua de ciertos disolventes puede ser solamente parcial, pero tales disolventes tienen beneficios particulares en el desarrollo de rutas de tratamiento que emplean una separación en fase acuosa-orgánica para regeneración de disolvente (véase más adelante).
- Dicha al menos una sal de ácido carboxílico se encuentra presente inicialmente en dicha composición a nivel entre 1 M y 14 M en relación con la composición inicial del disolvente; de la manera más típica en el intervalo desde 2 M a 6 M, u opcionalmente 2 M a 5 M. Como se ha notado previamente, niveles bajos de agua o de disolventes alcohólicos también se encuentran presentes en la composición, de modo típico a nivel de 1-20 % v/v; específicamente en el caso cuando el procedimiento de captura incluye la formación de bicarbonato (captura de CO₂), se requiere que al menos un mol de agua debe estar presente por cada mol de CO₂ que es capturado.
- Dicha agua o dicho solvente alcohólico es normalmente un alcohol alifático tal como metanol, etanol, glicerina, etilenglicol (incluyendo polímeros y oligómeros del mismo), trifluoroetanol o dihidroximetano.
- Dicha agua o dicho disolvente alcohólico se adiciona en una cantidad que es suficiente para promover la liberación de dicho gas capturado. Formas de realización de la invención prevén la adición del disolvente a nivel de 5-50 % v/v, de modo más típico en una cantidad de 20-30 % v/v.
- De manera opcional, dicha composición para capturar dicho al menos un gas ácido puede comprender adicionalmente al menos un acelerante que es capaz de incrementar la tasa de absorción de CO₂ en la composición. Acelerantes adecuados pueden seleccionarse, por ejemplo, de derivados amino alifáticos o alicíclicos que incluyen aminas primarias, secundarias o terciarias. Compuestos amino alifáticos o alicíclicos pueden seleccionarse, por ejemplo, diaminas alifáticas tales como tetrametiletilediamina (TMEDA), tetraetilmetanodiamina (TEMEDA), tetrametilmetanodiamina (TMMEDA), tetrametil-1,3-diaminopropano (TMPDA) o trietilamina (TEA), compuestos amino alifáticos o alicíclicos sustituidos con hidroxilo, tales como monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), N-metildietanolamina (MDEA), 2-dietilaminoetanol (DEAE), 3-(dietilamino)-1,2-propanodiol (DAPD) o 2-amino-2-metilpropan-1-ol (AMP), aminas alicíclicas tales como piperazina (PZ), morfolina, piperidina, pirrolidina o 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), o aminoácidos, por ejemplo, glicina o compuestos relacionados.
- Dicha composición se encuentra en una forma líquida y puede comprender opcionalmente, por ejemplo, un lodo, una dispersión o una suspensión. Sin embargo, de manera típica tal composición comprende una solución que generalmente tiene una concentración total de al menos 1 mol/L (1M). De manera típica, poner en contacto el al menos

un gas ácido con dicha composición puede lograrse de manera conveniente haciendo pasar una corriente de residuo que contiene gas ácido a través de dicha composición, de la manera más conveniente en forma de solución.

5 El procedimiento de la invención se aplica normalmente a la captura y liberación de CO₂ y de la manera más conveniente se lleva a cabo poniendo en contacto inicialmente el CO₂ con la composición en solución acuosa a temperaturas en la región de la temperatura ambiente, normalmente en el intervalo de 10 °C a 50 °C, de manera opcional 10 °C a 40 °C. Éstas son las temperaturas iniciales de contacto y, a continuación, la temperatura puede subir como consecuencia de la exotermicidad de la reacción de captura.

10 La captura de gas puede lograrse a presiones en el intervalo de 1 a 50 bares. En formas específicas de realización, la captura de gas puede lograrse de manera típica a presiones de alrededor de 1 bar; en formas alternativas de realización que usan sistemas presurizados, la captura de gas ocurre normalmente a presiones en el intervalo de 10 a 30 bares, de la manera más típica alrededor de 20 bares.

La liberación del gas ocurre normalmente a temperaturas que se encuentran en el intervalo de 10 °C a 80 °C, de la manera más típica cerca de la temperatura ambiente, generalmente en la región desde 25 °C hasta 60 °C, de modo opcional 25 °C a 40 °C.

15 La liberación del gas se logra de manera conveniente a presiones en el intervalo de 1 a 150 bares. En formas específicas de realización, la liberación de gas puede lograrse de manera típica a presiones de alrededor de 1-2,5 bares; en formas alternativas de realización que usan sistemas presurizados, la liberación de gas ocurre de manera típica a presiones en el intervalo de 5 a 30 bares, de la manera más típica alrededor de 20 bares.

20 Un aspecto particularmente útil de la tecnología es que el procedimiento de liberación generará CO₂ en sistemas cerrados y/o presurizados, lo cual permitirá una presión aumentada y esto debería reducir otros requisitos de compresión para aplicaciones de almacenamiento, con implicaciones importantes para reducciones en el consumo total de energía para el procedimiento completo de captura y almacenamiento.

25 La liberación del gas capturado desde la composición facilita la regeneración de la composición de modo que puede usarse para posteriores operaciones de captura y liberación con otros gases ácidos y este procedimiento de regeneración normalmente requiere la separación del aditivo de liberación, el agua o el disolvente alcohólico, de la composición original.

30 Por lo tanto, la invención incluye la etapa de regenerar la composición de captura original que comprende al menos una sal de un ácido carboxílico y al menos un disolvente no acuoso miscible con agua mediante separación de un poco o de toda el agua o el disolvente alcohólico para inducir la liberación de gas ácido de la composición restante después de liberar el gas ácido capturado. La remoción del agua o del disolvente alcohólico puede lograrse de manera conveniente por medio de cualquiera de una cantidad de procedimientos que son bien conocidos por aquellos versados en la técnica y que incluyen, por ejemplo, separación por medio de membranas que pueden incluir procedimientos de membrana convencionales o la aplicación de técnicas tales como pervaporación, recompresión mecánica a vapor (MVR) u ósmosis inversa, técnicas de destilación, adsorción usando materiales hidrofílicos o hidrófugos, procedimientos intermitentes presión negativa, regeneración térmica, extracción por arrastre de disolvente, la aplicación de vacío o presión, regeneración mecánica o separación de fases. De manera típica, dicha separación de fases causa la formación de dos líquidos discretos. Los procedimientos de separación con membrana pueden utilizar materiales de membrana hidrofílicos, tales como sílice, o materiales de membrana hidrófugos, un ejemplo de los cuales es PTFE.

40 Como se ha observado previamente, las formas de realización de la invención prevén composiciones que comprenden al menos una sal de un ácido carboxílico y al menos un disolvente no acuoso miscible con agua, el cual comprende adicionalmente agua o disolvente alcohólico, donde dicho disolvente adicional se encuentra presente de manera más típica en cantidades limitadas de alrededor de 1-30 % v/v (en relación con el volumen total del disolvente), y de manera más típica a niveles de 10-20 % v/v.

45 Por lo tanto, de acuerdo con otro aspecto de la presente divulgación, se proporciona un procedimiento para la captura de al menos un gas ácido en una composición, la liberación de dicho gas de dicha composición y la regeneración subsiguiente de dicha composición para reutilizarse; dicho procedimiento comprende la realización, en orden, de las etapas de:

50 (a) capturar el al menos un gas ácido poniendo en contacto dicho al menos un gas con una composición de captura que comprende al menos una sal de ácido carboxílico, al menos un disolvente no acuoso y al menos un disolvente o agente prótico;

(b) liberar dicho al menos un gas ácido sometiendo dicha composición a la aplicación de calor o de extracción por arrastre con una corriente de aire; y

(c) regenerar la composición de captura mediante enfriamiento.

De manera opcional, en ciertas composiciones, dicho procedimiento también puede incluir la etapa de eliminación parcial o completa de dicho disolvente o agente prótico de dicha composición.

Según este aspecto de la invención, dicho disolvente prótico es normalmente agua y dicho agente o disolvente prótico generalmente se encuentra presente a niveles de 5-20 % v/v.

5 Este aspecto de la divulgación no prevé la adición posterior de al menos un agente o disolvente prótico a la composición en una etapa procedimental adicional, pero, más bien, logra la liberación del al menos un gas ácido capturado solamente mediante la aplicación de calor o de una corriente de aire. De manera típica, la liberación de gas puede lograrse calentando a temperaturas en la región de 30-80 °C, de modo más típico 40-60 °C, o por medio de extracción por arrastre con una corriente de aire a temperaturas de 30-50 °C, normalmente alrededor de 40 °C.

10 Los procedimientos de la invención son simples y económicos de poner en práctica y proporciona un mejoramiento importante sobre los procedimientos de la técnica precedente en términos de eficiencia de captura y requisitos energéticos mientras que mejora de manera significativa el perfil ambiental usando reactivos menos peligrosos, generalmente a temperatura ambiente, reduciendo de esta manera en gran medida las emisiones y los problemas de degradación.

15 Breve descripción de los dibujos

En lo sucesivo se describen formas de realización de la invención con referencia a los dibujos acompañantes, en los cuales:

la figura 1 muestra una representación esquemática de un procedimiento de captura postcombustión convencional;

20 la figura 2 proporciona una representación gráfica de la tasa de absorción de CO₂ para butirato de potasio de 1 M y butirato de tetrabutilamonio de 1 M en el procedimiento según la invención;

la figura 3 es una ilustración gráfica de la capacidad de captura de carbono de las soluciones saturadas de acetato de tetrabutilamonio como una función del contenido de agua en el método de la invención;

la figura 4 muestra una representación gráfica del equilibrio de vapor líquido de un sistema de pivalato de potasio en sulfolano con contenido variable de agua;

25 la figura 5 proporciona una ilustración gráfica del equilibrio de vapor líquido de un sistema de pivalato de potasio en éter monobutílico de etilenglicol con contenido variable de agua;

la figura 6 proporciona una representación esquemática de un procedimiento de captura a baja temperatura según la invención;

la figura 7 representa el uso de una membrana de pervaporación para regeneración de disolvente según la invención;

30 la figura 8 ilustra el uso de una membrana convencional para regeneración de disolvente según la invención;

la figura 9 proporciona una representación esquemática de un procedimiento de separación de agua que usa gas portador caliente según la invención;

la figura 10 es una representación esquemática de otro procedimiento de captura a baja temperatura según la invención;

35 la figura 11 es una representación gráfica de los resultados de un procedimiento de destilación usando = to de potasio de 3 M en diglime con 16 % p/p de agua;

La figura 12 proporciona una ilustración gráfica del equilibrio vapor líquido de diglime-agua a 60 °C; y

la figura 13 muestra una representación gráfica de cambios en el contenido de agua observados después de adicionar materiales sorbente es a las mezclas de orgánico-agua.

Descripción de la invención

40 Los presentes inventores han proporcionado un nuevo sistema de composiciones de captura de gas ácido que proporciona ventajas significativas sobre los métodos de la técnica antecedente y encuentra aplicación potencial en áreas tales como centrales eléctricas, fabricación de cemento, fabricación de acero, hechura de vidrio, fabricación de cerveza, procedimientos de gas de síntesis, purificación de gas natural y biogás y otros procedimientos químicos tales como producción de amoníaco, así como también cualquier otro procedimiento industrial de producción de gas ácido.

45 En una aplicación particular, el procedimiento definido puede aplicarse a la captura de dióxido de carbono de la atmósfera.

Así como tales aplicaciones, las composiciones proporcionadas por la presente invención también son apropiadas para usar en aplicaciones especializadas a pequeña escala tales como, por ejemplo, en submarinos, aeronaves y otros ambientes cerrados.

5 Una forma particular de realización de la invención prevé la aplicación del procedimiento divulgado a la captura y subsiguiente liberación de dióxido de carbono. La incorporación de dióxido de carbono a sustrato es conocida como carboxilación; la eliminación del mismo grupo es descarboxilación. El procedimiento de carboxilación/d Descarboxilación es clave para la captura efectiva de CO₂ y la regeneración del absorbente.

10 La presente divulgación también prevé el uso de las formulaciones divulgadas en la captura y subsiguiente liberación de otros gases ácidos (por ejemplo, H₂S, SO₂) o mezclas de los mismos, en aplicaciones tales como endulzamiento y desulfurización de gas natural.

15 En formas específicas de realización de la invención se proporcionan sistemas en los cuales se captura CO₂ gaseoso mediante el uso de formulaciones que comprenden sales potásicas de ácido acético, propiónico o butírico en sistemas disolventes que comprenden agua en combinación con, por ejemplo, sulfóxido de dimetilo o N-metilpirrolidinona. El uso de tales sistemas facilita la captura altamente eficiente del gas a temperatura y presión del ambiente. La subsiguiente liberación del gas capturado puede lograrse de manera conveniente mediante la adición de más agua a las composiciones cargadas con gas.

20 Por lo tanto, los inventores han llevado a cabo una gama de ensayos que utilizan equipo adaptado para la medición de equilibrio vapor-líquido (VLE). Específicamente fue suministrado un sistema que comprendía un recipiente de acero inoxidable (-400 ml) equipado con un transductor de presión, dos sondas de temperatura (una para monitorear la temperatura de vapor, otra para la temperatura de disolvente), una válvula de liberación de seguridad y un montaje para purgar/rellenar la cámara con una atmósfera conocida.

A partir de los datos recogidos para una formulación dada fue posible determinar directamente la tasa de absorción de CO₂, la proporción de CO₂ recuperable dependiendo de la composición del disolvente y el perfil de absorción/desorción de CO₂ a diferentes presiones parciales de CO₂.

25 Mediante el uso de una boquilla de spray y un montaje de jeringa, también fue posible determinar la tasa de absorción de CO₂ mediante una formulación dada con efecto de transferencia de masa minimizados para proporcionar un entendimiento del mecanismo de la absorción de CO₂ por medio de disolventes.

30 Para demostrar la naturaleza altamente efectiva de los sistemas de la invención fueron estudiadas diversas sales de carboxilato alifático junto con sales de ácido orgánico alternativas, específicamente sales de compuestos aromáticos, en particular sales de fenolatos y sales de un ácido carboxílico aromático, ácido salicílico.

35 Las sales fueron disueltas en mezclas de sulfóxido de dimetilo (DMSO) y agua; se encontraron diversas proporciones adecuadas entre 1000:1 y 1:1 y fueron demostrados resultados particularmente favorables mediante las sales de carboxilato alifático a una proporción de DMSO:agua de 3:1. En agua sola se demostró que las sales de carboxilato capturan CO₂ ya que el pK_a de un ácido carboxílico es demasiado bajo (pK_a = 5); sin embargo, un fenolato sí captura CO₂ en estas circunstancias ya que, en agua, esta sal tiene un pK_a mucho más alto (10). En una mezcla de DMSO y agua (3:1), no obstante, ambos agentes de captura tendrían pK_a significativamente más alto y de esta manera se esperaba que mostrarán una eficiencia mejorada en la captura de CO₂.

Cada solución bajo prueba estuvo expuesta a CO₂ a presión ambiente y se permitió que el procedimiento de absorción alcanzara el equilibrio. Los resultados que fueron obtenidos se presentan en la tabla 2.

40 Por lo tanto, se observó que en DMSO y agua (3:1), las sales de ácidos carboxílicos (por ejemplo, acetato de Na, propionato de K y butirato de K de 1M, ítems 1, 2 y 3) capturaron cantidades significativas de CO₂ (hasta de 0,63 moles de CO₂/L), lo cual demuestra claramente la basicidad mejorada del carboxilato en estas condiciones; a manera de comparación, el pK_a de ácido acético es de 4,75 en DMSO puro. La sal de fenolatos también mostró una alta captura de CO₂ (ítem 4), como se esperaba debido al pK_a incrementado (el pK_a de fenol en DMSO puro es de 18).

45 Tabla 2 Desempeño de VLE de sales de carboxilato y fenolato en disolventes acuosos-orgánicos mezclados

Item	Sal ^a	Disolvente	Tasa rápida(1/s)	Capacidad plena (molCO ₂ /l)	CO ₂ recuperado (%) ^b
1	Acetato de Na	DMSO:H ₂ O 3:1	0,017	0,29	65
2	Propionato de K	DMSO:H ₂ O 3:1	0,018	0,50	93
3	Butirato de K	DMSO:H ₂ O 3:1	0,010	0,63	78
4	Fenolato de K	DMSO:H ₂ O 3:1	0,009	0,89	-
5	Propionato de K ^c	NMP:H ₂ O 3:1	0,005	0,92	88
6	Butirato de K	DMSO:H ₂ O 3:1	0,008	0,56	2 ^d
7	Butirato de K	DMSO:H ₂ O 3:1	0,008	0,56	19 ^e

Item	Sal ^a	Disolvente	Tasa rápida(1/s)	Capacidad plena (molCO ₂ /l)	CO ₂ recuperado (%) ^b
8	Butirato de K	DMSO:H ₂ O 3:1	0,008	0,56	93
9	Butirato de K	NMP:H ₂ O 5.3:1	0,006	0,71	66 ^f
10	Butirato de TBA ^g	NMP (1M H ₂ O)	0,074	0,56	88 ^h
11	Isovalerato de DBU	NMP:H ₂ O 9:1	0,010	1.15	74
12	Isovalerato de DBU	Sulfolano:H ₂ O 9:1	0,030	1.05	73

^a solución de 1M; ^b al incrementar el contenido de H₂O a 1:1 (se adicionan 5 ml); ^c solución de 2M; ^d contenido de EtOH a 3:1 (5 mL); ^e contenido de MeOH a 3:1 (5 mL); ^f contenido de MeOH a 1:1 (10 mL); ^g TBA = tetrabutylamonio; ^h al incrementar el contenido de H₂O a 2:1 (se adicionan 5 ml). Las composiciones de los items 10, 11 y 12 no forman parte de la presente invención.

Siguiente a la captura del CO₂, se adicionó agua a la composición a temperatura ambiente para incrementar la proporción de agua en las mezclas de disolvente a 1:1 para inducir la liberación de CO₂ reduciendo el pKa de los ácidos formados al carboxilar. La cantidad de CO₂ recuperada fue determinada luego.

5 Se mostró que el procedimiento era exitoso para una gama de sales de ácidos carboxílicos alifáticos (por ejemplo, propionato de potasio, acetato de sodio y butirato de potasio), todos los cuales capturaron eficientemente CO₂ y liberaron hasta 93% del CO₂ absorbido simplemente después de adicionar agua a temperatura ambiente.

10 Sin embargo, fue significativo que no se liberó CO₂ de la composición que comprende el fenolato usando este procedimiento ya que el pK_a aún era demasiado alto para permitir que se liberara el gas a temperatura ambiente, incluso en 100% de agua (ítem 4). Esto proporciona más evidencia de que es el valor de pK_a el que es de importancia clave en el procedimiento de descarboxilación.

El uso de concentraciones más altas de sales de ácido carboxílico (propionato de potasio de 2 M, ítem 5) mostró casi el doble de capacidad, con una reducción despreciable en el CO₂ recuperado, liberado al adicionar agua (93 a 88%).

15 Aunque el agua parece ser el disolvente óptimo de adición para facilitar la liberación de CO₂, también se encontró que otros disolventes próticos, de la manera más particular el metanol, fueron exitosos en alcanzar este objetivo (ítems 7 y 9). También se ha mostrado que otros alcoholes (por ejemplo, etilenglicol, glicerina, etanol, trifluoroetanol, dihidroximetano (formaldehído hidratado) son útiles a este respecto, conjuntamente con otros disolventes diversos de alta polaridad. Otros compuestos que contienen hidroxilo, los cuales inducen la liberación de CO₂, incluyen azúcares tales como glucosa y fructosa, oligosacáridos tales como algodón, almidón y ácido alginico y aminoácidos tales como serina y oligómeros relacionados.

25 Por lo tanto, por medio del procedimiento de la presente invención es posible facilitar el uso de agentes de captura para gases ácidos, específicamente los ácidos carboxílicos no tóxicos y no costosos que habitualmente serían considerados no efectivos para este propósito debido a su bajo pK_a en agua. Realmente es posible lograr descarboxilación muy fácilmente hasta el 93 % a temperatura ambiente simplemente incrementando el contenido de agua del disolvente y también pueden lograrse cargas más altas de CO₂ mediante el incremento de la concentración del agente de captura.

También es evidente que una variedad de disolventes no acuosos, miscibles con agua, particularmente disolventes apróticos polares, pueden usarse en este procedimiento. Así, por ejemplo, cambiar de DMSO a N-metil pirrolidinona (NMP) mostró efectos comparables (ítems 5, 9 y 10), y otras opciones se discuten más adelante.

30 Como se notó previamente, el procedimiento se lleva a cabo exitosamente usando carboxilatos con una gama de cationes que incluyen sodio, potasio, litio, amonio (incluyendo sales de colina y betaína), y sales de fosfonio. Las sales de amonio y/o fosfonio no forman parte de la presente invención.

Sin embargo, los inventores también han establecido que el grupo catiónico particular y la composición del disolvente pueden afectar la tasa de captura de CO₂. Así, por ejemplo, se observó que el catión de tetrabutylamonio mostró una tasa mejorada de absorción de CO₂ al compararse con la sal potásica correspondiente, tal como se ilustra en la figura 2.

35 En una forma posible de realización de la invención pueden usarse mezclas de diferentes contraiones, tales como carboxilatos de tetraalquilamonio y de metal alcalino en un procedimiento de captura de carbono para asegurar un óptimo desempeño, mientras que los costes de disolvente quedan en un mínimo.

40 También se ha establecido que el procedimiento de la invención puede aplicarse exitosamente por un intervalo de presiones de CO₂ según se muestra en la tabla 3. De esta manera, una presión inicial más baja (0,6 bares) causa que la capacidad y la tasa de absorción de CO₂ disminuyan ligeramente, mientras que la liberación se vuelve más efectiva (ítem 2). No obstante, la presión inicial más alta (1,5 bares) causa que la capacidad y la tasa de absorción de CO₂ se incrementen ligeramente, mientras que la liberación se vuelve algo menos efectiva (ítem 3).

Tabla 3 Desempeño de VLE a diferentes presiones iniciales de CO₂

Item	P _{CO₂} inicial (bares) ^a	Tasa rápida(1/s)	Capacidad rápida (mol _{CO₂} /l)	Capacidad plena (mol _{CO₂} /l)	CO ₂ recuperado (%) ^b
1	1	0,043	0,77	0,83	88
2	0,6	0,038	0,62	0,68	90
3	1.5	0,080	0,83	0,88	80

^a solución de TBAA de 1,36 M en NMP que contiene 1 eq. de agua (sat. @40°C), 10 ml de disolvente fueron inyectados a VLE bajo atmósfera de CO₂; ^b 3 ml de agua se adicionaron para inducir liberación

5 La presión parcial de CO₂ en la corriente de gas que tiene que purificarse influye en el desempeño del disolvente de captura. Para asegurar que el procedimiento divulgado actualmente es aplicable en general a corrientes de desecho de una gama amplia de fuentes, se ensayaron varias diferentes composiciones de gas con presiones parciales variables de CO₂ y los resultados se presentan en la tabla 4.

Tabla 4 Ejemplos representativos del efecto de cambiar la presión parcial de CO₂ sobre el desempeño de absorción

Item	p _{CO₂} (mbares)	Sistema de captura	Capacidad (mol _{CO₂} /l) ^a	Tasa inicial (mmol _{CO₂} /l/s) ^b
1	50	DBUPc in Octanol	0,14	0,11
2	150	K-Pivd in Sulfolane	0,49	0,10
3	300	K-Pivd in Diglyme	1,12	0,41
4	500	DBUPc in Octanol	0,37	0,49

^a se refiere a los moles de CO₂ capturado por litro de disolvente durante la medición; ^b se refiere a la tasa de absorción de CO₂ en el intervalo inicial de 500 s de la medición; ^c propionato de 1,8-diazabicyclo[5.4.0] undec-7-enp; ^d pivalato de potasio; ^e Éter dimetilico de dietilenglicol Las composiciones de items 1 y 4 no forman parte de la presente invención.

10 Sin embargo, estos efectos se ven como marginales en todo el intervalo de presiones estudiado y esto demuestra que el enfoque debería ser aplicable para una amplia variación de concentraciones de CO₂, tales como aquellas en un procedimiento real de captura de carbono (niveles de CO₂ de 3-15% del gas de escape total), y para captura de CO₂ atmosférico (aproximadamente 400 ppm de CO₂ presente en el aire a niveles de 2013).

15 Han sido evaluados diversos disolventes disponibles comercialmente para ejemplificar la aplicabilidad general del procedimiento y los resultados se presentan en la tabla 5. En general, todos los disolventes ensayados mostraron un buen nivel de desempeño, demostrando la flexibilidad del enfoque. Esto es importante para enfatizar que en este caso el término 'disolvente' se refiere a moléculas orgánicas que solvatan los agentes de captura (por ejemplo, el carboxilato), antes que ser ellos mismos los agentes de captura (lo cual es terminología común en la tecnología pos combustión de captura y almacenamiento de carbono (CCS)).

Tabla 5 Desempeño de VLE de acetato de tetrabutilamonio disuelto en diversos disolventes miscibles con agua

Item	Disolvente ^a	Concentración (mol _{TBAA} /l)	Tasa rápida(1/s)	Capacidad plena (mol _{CO₂} /L)	Agua agregada (ml)	CO ₂ recuperado (%)
1	TMU	1,45	0,058	0,85	3.0	86
2	DMPU	1,50	0,035	0,81	3.0	90
3	DMI	1,64	0,055	0,86	3.0	83
4	THF ^b	1,47	0,046	0,57	1,5	81
5	MeCN	1,50	0,066	0,62	2.0	85
6	NMP	1,50	0,051	0,88	5.0 ^c	95
7	Sulfolane	1,41	0,026	0,69	3.0	91

^a TBAA + 1 eq. de agua (2-4%), saturado @40°C, 10 ml de disolvente fueron inyectados a VLE a 1 bar de atmósfera de CO₂;
^b no corregido para presión parcial de disolvente, la capacidad es probablemente más alta; ^c experimento temprano, 3 ml de agua es suficiente para liberar la masa de CO₂. Las composiciones de tabla 5 no forman parte de la presente invención.

20

A partir de estos datos es evidente que los disolventes adecuados para este propósito incluyen, pero no se limitan a, sulfóxido de dimetilo (DMSO), N-metilpirrolidinona (NMP), 1,1,3,3-tetrametilurea (TMU), N,N'-dimetil-N,N'-trimetilen-urea (1,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidinona (DMPU)), 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMI), tetrahydrofurano (THF), acetonitrilo y sulfolano.

La tasa de absorción de CO₂ varió o sólo ligeramente con diferentes disolventes y permaneció en el intervalo de 0,035-0,066 1/s, mientras que la capacidad de absorción de CO₂ varió con diferentes disolventes, pero permaneció en el intervalo de 0,57-0,88 moles de CO₂/l. Estos valores no están optimizados y, sin embargo, se cree que pueden lograrse capacidades más altas usando, por ejemplo, soluciones más concentradas de los agentes de captura.

- 5 Se encontró que la cantidad de agua necesaria para inducir una liberación aceptable de CO₂ era similar en los diversos disolventes, aunque acetonitrilo y THF (ítems 4 y 5) requirieron la adición de significativamente menos agua. Estos resultados sugieren que el factor decisivo entre los candidatos de disolvente será comercial (precio, disponibilidad) o su capacidad para separarse de agua (por ejemplo, usando membranas) en la etapa de regeneración del disolvente clave que es esencial para el procedimiento de absorción cíclica.
- 10 También se ha observado que el contenido inicial de agua de un disolvente puede tener un efecto en su actividad, permitiendo de esta manera que la composición del disolvente se ajuste para optimizar el desempeño del disolvente para formulaciones y aplicaciones específicas. Los resultados de estos experimentos se presentan en la tabla 6.

Tabla 6 Efecto del contenido de agua en el desempeño de VLE de soluciones de acetato de tetrabutilamonio

Item	Contenido de agua (% en v) ^a	Concentración (mol _{TBAA} /l)	Tasa rápida(1/s)	Capacidad plena (mol _{CO2} /l)	CO ₂ recuperado (%) ^b
1	0	0,94	0,090	0,36	77
2	2 (1eq)	0,93	0,075	0,64	88
3	10	1,09	0,046	0,56	89
4	20	1,28	0,016	0,45	84
5	30	1,57	0,012	0,38	86
6	40	1,64	0,015	0,28	75
7	50	2,02	0,010	0,26	71

^a solución de TBAA en mezcla de NMP-agua saturada @20°C, 10 ml de disolvente fueron inyectados a VLE bajo una atmósfera de 1 bar de CO₂; ^b 3 ml de agua fueron agregados para inducir liberación Las composiciones de la tabla 6 no forman parte de la presente invención.

- 15 Se observa que la tasa de absorción de CO₂ se reduce incrementando el contenido de agua (consistente con el pK_a del agente de captura). Se ve que cantidades ínfimas de agua son particularmente efectivas (ítem 1), pero todavía se muestra actividad razonable con grandes cantidades de agua presentes. El desempeño del absorbente cae paulatinamente con más agua presente, pero la soluciones que contienen 10-20 % v/v de agua todavía son efectivas, lo cual incrementa la ventana operacional de esta química, tal como se ilustra en la figura 3.

- 20 También se muestra que el procedimiento de la invención se aplica exitosamente con una gama amplia de sales de carboxilato, tal como se muestra en la tabla 7.

Los resultados muestran particularmente que el uso de ciertos cationes orgánicos (por ejemplo, usando DBU en calidad de base) es exitoso en el procedimiento, siempre que el carboxilato se forme sustancialmente. Por lo tanto, por ejemplo, la sal formada a partir de la reacción de ácido butírico y una base orgánica fuerte tal como DBU da lugar a un aceite viscoso que es soluble y/o miscible con NMP y proporciona alta capacidad de absorción y propiedades aceptables de liberación. El uso de TEA (trietilamina) más débil en calidad de base fue probablemente inefectiva debido a su carácter básico más débil y a concentraciones más bajas de carboxilato (ítem 2), mientras que el acetato de guanidina mostró mal desempeño debido a limitaciones de solubilidad (ítem 3). Sin embargo, diversas sales de ácido carboxílico multiprotónico (por ejemplo, citrato y oxalato) mostraron actividad razonable, como lo hicieron las sales de ácido carboxílico que contenían grupos α-hidroxilo, aunque la posible optimización del disolvente, y por lo tanto de pK_a, deja alcance para mejoramiento en términos de reactividad y solubilidad. Los resultados también muestran que son efectivas las sales de amonio tales como colina, y los cationes de TMA (tetrametilamonio) y TBA (tetrabutilamonio) (ítems 8, 10 y 11).

Tabla 7 Desempeño VLE de diversas sales de ácidos carboxílicos-base orgánica en N-metilpirrolidinona

Item	Sal ^a	Concentración (mol/l)	Tasa rápida(1/s)	Capacidad plena (mol _{CO2} /l)	Agua Agregada (ml)	CO ₂ recuperado (%)
1	Butirato de DBU ^b	2,18	0,016	0,94	4	79
2	Butirato de TEA ^c	1,00	nd	0,10	2	0
3	Acetato de guanidina	0,50	0,029	0,34	2	83
4	Citrato de TBA	0,33	0,083	0,44	10 ^d	47

5	Citrato de TBA	0,50	0,054	0,63	10 ^d	38
6	Oxalato de TBA	1,50	0,042	0,41 ^e	0,6	48
7	Lactato de TBA	1,48	0,038	0,24	2,3	70
8	Propionato de TMA ^f	2,48	0,014	0,92	3,4	72
9	Propionato de BTMA ^g	0,70	0,065	0,44	3,0	79
10	Propionato de colina	1,56	0,047	0,51	3,3	69
11	Propionato de colina	2,50	0,017	0,66	3,9	69

^a Solución en NMP que contiene 1 eq. de agua a grupos carboxilato (sat. @ t.a.), 10 ml de disolvente fueron inyectados a VLE bajo atmósfera de CO₂, liberación fue disparada por 3 ml de agua; ^b DBU = 1,8-diazabicycloundec-7-eno, la sal y NMP son miscibles, la concentración mostrada fue elegida después de selección preliminar; ^c TEA = Trietilamina, no saturada, la concentración se elige arbitrariamente; ^d 10 ml de MeOH agregados; ^e 5 ml de disolvente fueron inyectados a VLE bajo atmósfera de CO₂; ^f TMA = Tetrametilamonio; ^g BTMA = Benciltrimetilamonio Las composiciones de la tabla 7 no forman parte de la presente invención.

La facilidad relativa de acceso y eficiencia de sales de DBU-carboxilato permitieron seguir seleccionando el disolvente usando propionato de DBU. Se encontró que una amplia variedad de disolventes orgánicos era compatible con el concepto general tal como se ha recopilado más adelante en la tabla 8.

5 Tabla 8 Desempeño de absorción de propionato de DBU en diversos disolventes orgánicos

Item	Disolvente portador	Capacidad (mol _{CO2} /l) ^a	Tasa inicial (mmol _{CO2} /l/s) ^b
1	1,3-Dioxolano	0,66	0,96
2	Dioxano	0,94	1,43
3	2-Etil-1-hexanol	0,72	0,93
4	3,5,5-Trimetil-1-hexanol	0,71	0,72
5	4-Metil-2-pentanol	0,70	1,05
6	1-Butanol	0,57	0,85
7	1-Pentanol	0,58	0,84
8	1-Hexanol	0,65	1,00
9	1-Heptanol	0,73	0,92
10	1-Octanol	0,68	0,88
11	Sulfóxido de dimetilo (DMSO)	0,96	1,41
12	1,1,3,3-Tetrametilurea (TMU)	0,93	1,36
13	Dimetilformamida (DMF)	0,92	1,42
14	1,3-Dimetil-2-imidazolidinona (DMI)	0,98	1,39
15	1,3-Dimetil,3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidinone (DPMU)	1,03	1,11

Composición de captura: 1-4 M de propionato de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 5-10 % p/p de agua y el disolvente portador correspondiente; condiciones de absorción: 1 bar de CO₂ a 40 °C; ^a se refiere a los moles de CO₂ capturados por litro de disolvente durante la medición; ^b se refiere a la tasa de absorción de CO₂ en el intervalo inicial de 500 s de la medición Las composiciones de la tabla 8 no forman parte de la presente invención.

Además, se ensayó el desempeño de absorción en condiciones más reales, lo cual comprendía una presión parcial baja de CO₂ (150 milibares) a una temperatura de absorción de 40 °C. En este caso se seleccionó pivalato de potasio como un sustrato representativo y los resultados se presentaron en la tabla 9.

10 Tabla 9 Desempeño de absorción de pivalato de potasio en diversos disolventes orgánicos

Item	Disolvente portador	Capacidad (mol _{CO2} /L) ^a	Tasa inicial (mmol _{CO2} /l/s) ^b
1	Sulfolano	0,46	0,05
2	Ciclohexanona	0,51	0,20
3	Éter dimetílico de dietilenglicol	0,85	0,19
4	Éter dietílico de dietilenglicol	0,87	0,15
5	Éter monometílico de dietilenglicol	0,10	0,10
6	Éter monoetílico de dietilenglicol	0,52	0,11
7	Éter monopropílico de dietilenglicol	0,38	0,10

8	Éter monobutílico de dietilenglicol	0,52	0,09
9	Éter monoetílico de etilenglicol	0,45	0,15
10	Éter monopropílico de etilenglicol	0,42	0,14
11	Éter monobutílico de etilenglicol	0,58	0,11
12	Éter monobutílico de propilenglicol	0,32	0,12
13	Éter dimetílico de trietilenglicol	0,55	0,15
14	Éter dimetílico de dipropilenglicol	0,79	0,15
15c	Éter dimetílico de dipropilenglicol	0,56	0,24

Composición de captura: pivalato de potasio de 1-4 M, 10-25% p/p de agua y el disolvente portador correspondiente; condiciones de absorción: 150 mbares de CO₂ a 40°C; ^a se refiere a los moles de CO₂ capturado por litro de disolvente durante la medición; ^b se refiere a la tasa de absorción de CO₂ en el intervalo inicial de 500 s de la medición; ^c isobutirato de potasio (antes que pivalato de potasio)

5 Para este procedimiento también pueden usarse exitosamente los ácidos carboxílicos poliméricos. Por ejemplo, el ácido algínico es un oligosacárido que existe naturalmente extraído de algas que contienen un grupo funcional de ácido carboxílico en cada unidad monomérica. Se agregó una cantidad apropiada de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) a una suspensión de ácido algínico en N-metilpirrolidona (NMP) y agua para formar la sal correspondiente de DBU. La suspensión resultante (que no forma parte de la invención) mostró una capacidad sustancial para absorber CO₂ (0,79 M) a temperatura ambiente. Incrementar el contenido de agua de este sistema carboxilado a aproximadamente 20 % v/v dio lugar a 54% del contenido total de CO₂ que se liberó.

10 En otra forma de realización de la invención, se emplearon mezclas de dos o más sales de carboxilato y se demostró un alto nivel de desempeño, tal como se ilustra por medio de los datos en la tabla 10,

Tabla 10 Desempeño de absorción de mezclas de carboxilato

Item	Composición	Capacidad (mol _{CO2} /l) ^a	Tasa inicial (mmol _{CO2} /l/s) ^b
1	1 M KPiv ^c , 2 M KOAc ^d	0,62	0,39
2	1,25 M KPiv, 1,75 M KOAc	0,66	0,33
3	1,5 M KPiv, 1,5 M KOAc	0,69	0,31
4	1,75 M KPiv, 1,25 M KOAc	0,70	0,18
5	2 M KPiv, 1 M KOAc	0,78	0,21
6	2,25 M KPiv, 0,75 M KOAc	0,77	0,22
7	0,5 M KPiv, 2,5 M KPrope	0,64	0,27
8	0,75 M KPiv, 2,25 M KProp	0,58	0,30
9	1 M KPiv, 2 M KProp	0,74	0,29
10	1,25 M KPiv, 1,75 M KProp	0,72	0,19
11	1,5 M KPiv, 1,5 M KProp	0,75	0,21
12	1,75 M KPiv, 1,25 M KProp	0,78	0,20
13	1,5 M KPiv, 1,5 M KOAc	0,53	0,25

Composición de captura: concentración de sal enunciada, 10-25% p/p de agua en éter dimetílico de dietilenglicol; condiciones de absorción: 150 mbares de CO₂ a 40°C; ^a se refiere a los moles de CO₂ capturado por litro de disolvente durante la medición; ^b se refiere a la tasa de absorción de CO₂ en el intervalo inicial de 500 s de la medición; ^c pivalato de potasio; ^d acetato de potasio; ^e propionato de potasio; ^f el disolvente es éter dietílico de dietilenglicol

15 Además, los inventores investigaron los efectos logrados mediante la adición de acelerantes al sistema. Específicamente, se ensayaron varios diferentes derivados de amina como acelerantes potenciales (junto con el pivalato de potasio) en un disolvente representativo para establecer su influencia sobre tasas de absorción de CO₂. Ejemplos representativos de aminas primarias, secundarias y terciarias fueron seleccionados para ampliar el alcance del estudio y, tal como se muestra en la tabla 11, fue observado un incremento en la tasa de absorción, aunque existe la posibilidad de que la capacidad psíquica puede ser afectada por la presencia de la amina.

Tabla 11 Efecto de acelerantes de amina en el desempeño de pivalato de potasio en éter mono butílico de etilenglicol

Item	Acelerante de amina	Capacidad (mol _{CO2} /l) ^a	Tasa inicial (mmol _{CO2} /l/s) ^b
1	3-(Dietilamino)-1,2-propanodiol (DAPD)	0,91 ^c	0,11
2	Tetrametiletilenediamina (TMEDA)	0,54	0,15
3	2-Dietilaminoetanol (DEAE)	0,48	0,12
4	Tetraetilmetanodiamina (TEMEDA)	1,17	0,29
5	Tetrametilmetanodiamina (TMMDA)	0,71	0,30

6	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU)	0,70 ^d	0,47
7	Tetrametil-1,3-diaminopropano (TMPDA)	1,15 ^c	0,16
8	Trietilamina (TEA)	0,41	0,15
9	Monoetanolamina (MEA)	0,80 ^e	0,40
10	Morfolina	0,82 ^f	0,40
11	Piperazina	0,63 ^g	0,40

Composición de captura: pivalato de potasio de 1-4 M, 16-25% p/p de agua, 16% de amina relativa a la sal en éter monobutílico de etilenglicol; condiciones de absorción: 150 mbares de CO₂ a 40°C; ^a se refiere a los moles de CO₂ capturado por litro de disolvente durante la medición; ^b se refiere a la tasa de absorción de CO₂ en el intervalo inicial de 500 s de la medición; ^c capacidad cíclica 0,66 M; ^d capacidad cíclica 0,19 M; ^e capacidad cíclica 0,27 M; ^f capacidad cíclica 0,50 M; ^g sin liberación

5 Tal como se ha discutido previamente, la regeneración de la composición de captura, tal como puede usarse para operaciones posteriores de captura y liberación con otros gases ácidos, es una consideración importante, particularmente en el contexto de proporcionar un procedimiento comercialmente atractivo. En consecuencia, es deseable no sólo proporcionar la captura y liberación de CO₂ u otros gases ácidos, sino también proporcionar un sistema que facilite un retorno a la proporción original de disolventes en el disolvente de captura activo para permitir la reutilización subsiguiente de la composición en otros procedimientos. El procedimiento de regeneración requiere normalmente separación del aditivo de liberación de gas, el agua o el disolvente alcohólico, de la composición original.

10 Es necesario determinar la cantidad mínima de agente de liberación (habitualmente agua) necesaria para la extracción por arrastre de CO₂. La demanda de energía asociada con la eliminación de dicho agente en la etapa de reajuste de disolvente subsiguiente tiene un efecto profundo sobre la totalidad de la energética del procedimiento. Por lo tanto, es necesario maximizar el volumen de CO₂ que puede recuperarse de un disolvente carboxilado por unidad de agente de liberación adicionado. Fue diseñado un experimento revisado de extracción por arrastre (atmósfera de 1 bar de CO₂, temperatura de disolvente 60 °C) para simular condiciones reales y ensayar el desempeño de liberación con diferentes cantidades de agente de liberación.

15 En las figuras 4 y 5 se presentan dos ejemplos representativos donde se emplean sulfolano y éter monobutílico de etilenglicol en calidad de disolventes. Los resultados muestran claramente las diferentes cargas de CO₂ que son posibles con diferente contenido de agua sobre la base de experimentos de VLE y se ve que el contenido de agua podría variar desde valores de 10% y 36% para controlar la carga potencial de CO₂.

20 Se encuentran disponibles diversos procedimientos alternativos para lograr control del contenido de agente de liberación y la elección usualmente depende de la cantidad de agente de liberación añadido, normalmente agua, que necesita eliminarse de la composición y la naturaleza del disolvente no acuoso, miscible con agua.

25 La eliminación del aditivo que libera el gas, particularmente agua, puede lograrse, por ejemplo, mediante el uso de una membrana adecuada, ejemplos de la cual serían fácilmente evidentes para aquellos versados en la técnica. En una forma posible de realización de la invención pueden usarse membranas para separar disolventes orgánicos de agua. Ha sido demostrado que pueden usarse diferentes tipos de membranas permeables para permear de manera selectiva un disolvente orgánico o agua de una mezcla de los dos materiales. Pueden usarse membranas hidrofílicas para permear selectivamente agua y pueden usarse membranas hidrófugas para permear selectivamente disolventes orgánicos. Esto se ha mostrado para una variedad de diferentes disolventes por varias temperaturas, tal como se resume en la tabla 12.

30 Tabla 12 Composición de permeados para diferentes disolventes a través de membranas hidrofílicas o hidrófugas

Item	Disolvente (% p/p)	Membrana	Presión (Bar)	Temperatura (°C)	Composición de permeado ^a (% p/p)		Factor de separación (SF) ^b
					Disolvente orgánico	H ₂ O	
1	Diglime-agua (50-50)	PTFE	1	45	67.3	32,7	2,06
2	Diglime-agua (50-50)	PTFE	1	60	68.4	31,6	2,16
3	Diglime-agua (84-16)	Sílice	1	30	67	33	0,39
4	Diglime-agua (84-16)	Sílice	3	60	75	25	0,57
5	Diglime-agua (67-33)	Sílice	2	45	54	46	0,58
6	Diglime-agua (50-50)	Sílice	3	30	49	51	0,96
7	Diglime-agua	Sílice	1	30	10	90	0,26

	(30-70)						
8	Diglime-agua (30-70)	Sílice	3	30	24	76	0,74
9	Sulfolano-agua (66-34)	PTFE	1	30	68	32	1,10
10	Sulfolano-agua (66-34)	PTFE	1	45	70	30	1,18
11	Sulfolano-agua (66-34)	Sílice	2	30	66	34	0,97
12	TMU-agua (70-30)	Sílice	2	30	69	31	0,94
13	TMU-agua (70-30)	Sílice	1,2	45	69	31	0,94
14	TMU-agua (70-30)	Sílice	2	45	69	31	0,97
15	TMU-agua (70-30)	Sílice	1,2	60	69	31	0,97
16	BuOH-agua (70-30)	Sílice	2	30	64	36	0,77
17	BuOH-agua (70-30)	Sílice	2	45	64	36	0,76
18	BuOH-agua (70-30)	Sílice	2	60	62	38	0,69

^a Se refiere a la composición del disolvente que permeó a través de la membrana; ^b se refiere al flujo de permeación a través de la membrana

5

En la figura 6 se ilustra un ejemplo de un sistema y un procedimiento que utiliza las características específicas de la presente invención. La parte de absorción del procedimiento es esencialmente la misma que para un procedimiento convencional. El disolvente rico en gas se combina luego con una corriente rica en agua y de esta manera induce un cambio de pKa en el disolvente, lo cual presuriza el flujo líquido. El flujo se calienta con calor residual para introducir el calor requerido para superar la entalpía de desorción y el disolvente caliente rico se expande luego en varios recipientes en serie, donde el primer recipiente liberará la mayor parte del CO₂ a alta presión que, esto reduce la necesidad de compresores de CO₂ y/o de equipo de gran tamaño.

10

Después de liberarse a alta presión, el disolvente puede extraerse por arrastre a bajas presiones; esto da lugar a flujos más bajos de CO₂ de baja presión en comparación con los procedimientos de la técnica antecedente, lo cual permite de esta manera el uso de compresores más pequeños de baja presión y, a continuación, requiere menos energía de compresión sobre todo el aparato. En una operación unitaria separada, la fracción de agua en el disolvente es reducida para reajustar el valor de pKa de la composición de captura al nivel óptimo para absorción de gas ácido y este disolvente se alimenta al absorbente. La fase rica en agua separada se retroalimenta a la corriente de disolvente rico en gas.

15

20

Pueden lograrse ahorros energéticos sustanciales creando una corriente de CO₂ de alta presión en la etapa de liberación, lo cual reduce de esta manera el trabajo del compresor. Se espera que la eficiencia de extracción por arrastre sea más baja a presiones parciales elevadas de CO₂ a medida que cree una presión considerable al liberarse. En una forma posible de realización de la invención, se concibe una cascada de tanques de liberación para extraer por arrastre una porción de CO₂ para extraer por arrastre una porción de CO₂ a presión más alta y el resto en etapas subsiguientes de presión más baja para mantener una alta capacidad psíquica mientras se reducen los costes de energía asociados con la compresión. Para determinar la viabilidad de extracción por arrastre a presiones más altas, se realizó un procedimiento usando una solución de 1 M de acetato de tetrabutilamonio en NMP. La solución carboxil se colocó en un reactor a presión y se introdujo CO₂ adicional para incrementar la presión dentro a 23 bares. Al adicionar agua, la presión creció a 30 bares indicando liberación de CO₂. De manera adicional, se realizó una serie de experimentos de liberación usando soluciones de propionato de DBU en NMP, lo cual demostró que el 29% del contenido total de CO₂ podía extraerse por arrastre contra la presión parcial de CO₂ de 3,8 bares a 60 °C.

25

30

Varias operaciones unitarias de separación de agua son adecuadas para usar en el contexto de la presente invención. Las operaciones unitarias específicas se ilustran en las figuras 7 a 9, aunque estas no son limitantes de ninguna manera del alcance de la invención.

Las figuras 6 a 8 son ilustraciones de tales operaciones unitarias, pero la invención no se limita a estas operaciones unitarias. En efecto, cualquier procedimiento de separación de agua puede seleccionarse de aquellos que son conocidos por aquellos versados en la técnica. Específicamente, las figuras 7 y 8 muestran un procedimiento de membrana de pervaporación y un procedimiento de membrana convencional, respectivamente.

- Por lo tanto, el disolvente desgrasado obtenido después de liberación del gas ácido se alimenta a una unidad de membrana, ligeramente calentado por el calor residual para superar la energía requerida para separación (por ejemplo, entalpía de evaporación del agua/o calor de disolución) donde el agua se separa por difusión a través de la membrana mediante una diferencia de presión sobre la membrana, proporcionada por una presión líquida alta dentro de la membrana y/o una presión baja sobre el lado permeado, que puede proporcionarse, por ejemplo, por medio de una bomba de vacío. La presión baja sobre el lado de permeado también puede lograrse mediante una columna líquida vertical y una bomba líquida, puesto que solamente se requiere una presión ligeramente negativa sobre el lado del permeado; un montaje de este tipo daría lugar a un procedimiento eficiente en energía y a menos oportunidad de perder el producto permeado hacia la línea de vacío, por ejemplo.
- 5
- 10 Las investigaciones con el sistema de pervaporación han mostrado que pueden recogerse dos fracciones líquidas. Después de que el disolvente permea la membrana, la fracción con el punto de ebullición más alto se condensa inmediatamente y puede recogerse cerca de la membrana, mientras que la fracción de vapor que contiene de manera predominante agua puede condensarse en una fase separada. El sistema de membrana convencional, por otra parte, genera una corriente de permeado.
- 15 Por lo tanto, puede usarse pervaporación para la eliminación parcial o completa de un agente de liberación. Un experimento con una membrana de pervaporación de TiO₂ demostró que una alimentación de disolvente de NMP-agua podría enriquecerse en agua por el lado del permeado, tal como se muestra en la tabla 13.

Tabla 13 Separación de agua de disolvente de captura usando pervaporación

Disolvente	Disolvente (% v/v)	Agua (% v/v)	Ajustes de evaporación		Condensado	
			Presión (mbar)	Temperatura (°C)	Disolvente (% v/v)	Agua (% v/v)
NMP ^a	80	20	250	76	21	79
NMP ^a	50	50	250	76	16	84

^a N-Metilpirrolidinona

- 20 Otro procedimiento para la separación de agua puede comprender un procedimiento de destilación, un ejemplo del cual se ilustra en la figura 9. En este procedimiento se calienta el disolvente desgrasado usando calor residual para superar el calor de evaporación. El disolvente caliente se pone en contacto con el gas portador caliente (por ejemplo, aire), se pre-calienta usando calor residual, en un dispositivo de contacto de líquido-gas (por ejemplo, una columna empaquetada) donde el vapor de agua se evapora preferencialmente en una corriente de gas. El disolvente seco puede recuperarse del fondo del dispositivo de extracción por arrastre, mientras que el gas portador húmedo se enfría a continuación y se recupera el condensado y el gas portador frío se calienta nuevamente por calor residual y se alimenta al dispositivo de contacto líquido-gas. Los experimentos y los cálculos han mostrado que un procedimiento de este tipo puede operar con una diferencia de temperatura muy pequeña entre el gas portador frío y caliente y este escenario es especialmente adecuado para utilizar calor residual.
- 25
- 30 En estudios a escala de laboratorio se ha logrado la eliminación de agua a 80 °C en una corriente de aire y esto puede reducir significativamente los requisitos energéticos y esto indica que el contenido de agua en la solución puede ajustarse nuevamente dentro del intervalo deseado mediante un enfoque de este tipo, tal como se muestra en la tabla 14.

Tabla 14 Eliminación de agua mediante destilación a 80 °C en corriente de aire

Fracción ^a	Volumen (ml)	Densidad (g/ml)	Índice de refracción	Contenido de agua (%)
1	10	0,994	1,3351	98
2	19	0,996	1,3371	97
3	18	0,997	1,3419	93
4	10	1,01	1,3760	71
Residuo	~150	nd	1,4679	5-7

^a 210 ml de mezcla de NMP-agua (2:1) se calentaron hasta 80°C y se pasaron burbujas de aire a través de la misma. Se recogieron diferentes fracciones del destilado y su contenido de agua fue determinado midiendo los índices refractivos

- 35
- 40 En una forma de realización de la invención se lleva a cabo la extracción por arrastre de CO₂ usando una corriente de aire que pasa a través del disolvente sin la adición de un agente de liberación. De esta manera puede evitarse la penalidad energética asociada con la eliminación de dicho agente de liberación. Se llevó a cabo un procedimiento para demostrar la viabilidad de este enfoque en el cual fue carboxilada de manera usual una solución de pivalato de potasio en éter dimetílico de dietilenglicol, seguida por extracción por arrastre con corriente de aire a 40 °C, lo cual dio lugar a una reducción considerable en la carga de CO₂ ($\Delta c = 0,6 M$).

Tal como se reportó previamente, el uso de agentes o disolventes apróticos alternativos, de la manera más particular alcoholes de cadena pequeña con punto de ebullición más bajo, ha sido demostrado exitosamente para la liberación de CO₂ y puede minimizar el consumo de energía. Los experimentos han confirmado que el metanol es una alternativa adecuada, aunque ligeramente menos efectiva que el agua en la fase de liberación.

- 5 Otro procedimiento alternativo para retirar el aditivo de liberación de gas es expandir el disolvente desgrasado a presión ligeramente negativa. El disolvente desgrasado se calienta con calor residual y se bombea a través de una válvula. Después de la válvula, el disolvente se somete a una presión ligeramente negativa para proporcionar una fuerza de empuje para que el agua se evapore. La presión ligeramente negativa puede proporcionarse por una columna líquida vertical y una bomba de líquido, o mediante una bomba convencional de vacío.
- 10 De manera alternativa, un aditivo de liberación de gas tal como agua puede eliminarse mediante destilación, a presión atmosférica o reducida.

Las diferentes formas de destilación son bien establecidas tanto a escala de laboratorio, como a escala industrial. La viabilidad de aplicar destilación para manipular la cantidad de agentes de liberación en el solvente fue investigada con varias composiciones diferentes. Se seleccionaron ejemplos representativos para servir de prueba del principio. Una solución de pivalato de potasio de 3 M en éter dimetílico de dietilenglicol (diglime) y 16 % p/p agua fue destilada a 300 milibares para dar lugar a una temperatura de destilación de aproximadamente 70 °C. El vapor contenía 55 ± 5 % p/p de agua, basado en 15 experimentos independientes; la fracción restante consistía en diglime. El contenido de ácido piválico y pivalato de potasio del condensado fue despreciable. El mismo disolvente también fue destilado a aproximadamente 80 °C y 500 mbares, pero no se observó una diferencia significativa en la composición de fase gaseosa (53% p/p de agua en vapor), lo cual mostró de esta manera que la temperatura y la presión de destilación tenían poco efecto en el equilibrio.

15

20

En el procedimiento experimental, las composiciones de disolvente se destilaron de manera fraccionada para retirar agua en un matraz de fondo redondo de 100 ml usando una cubierta calentadora eléctrica. La temperatura del vapor y del líquido fue registrada con termopares de tipo T y los valores se inscribieron con Labview. La presión en el aparato de destilación fue controlada por medio de una bomba de vacío de Edwards y la presión fue monitoreada con un manómetro Omega. El vapor fue condensado usando un condensador de vidrio enfriado con agua y la composición del condensado fue analizada por medio de RMN y verificada por medio de filtración de Karl Fischer. Los resultados obtenidos se ilustran en la figura 11.

25

El vapor obtenido del disolvente, tal como se describió antes, puede requerir purificación adicional ya que su contenido de agua es bajo para usar en la etapa de liberación. El equilibrio de vapor-líquido para diglime y agua fue determinado experimentalmente a 60 °C y se muestra en la figura 12. Los cálculos de balance de masa con base en los datos experimentales pueden usarse para predecir las composiciones de vapor y condensado en etapas de equilibrio subsiguientes. Una etapa adicional daría lugar a contenido de agua de 77-83 % p/p en el condensado, el cual es suficientemente alto para reutilizar en calidad de agente de liberación. Una tercera etapa daría lugar a 88-89 % p/p de agua pura. En lugar de destilación, el disolvente también podría expandirse en condiciones similares en 2 a 3 etapas para alcanzar la misma pureza.

30

35

Tal como se ilustra mediante los datos presentados en la tabla 15, los disolventes portadores estructuralmente similares de muestran una ligera variación en el contenido de agua de la fase de vapor.

Tabla 15 Composición de vapor a 60 °C encima de disolventes de captura seleccionados

Item	Disolvente)		Composición de vapor (% p/p)		
	Componente 1	Componente 2	Componente 1	Componente 2	Componente 3
1	Proglide ^a	-	39	-	61
2	Proglide ^a	Diglime ^b	24	24	52
3	Triglime ^c	Diglime ^b	10	35	55
4	EGBE ^d	Diglime ^b	10	33	57

Composición de disolvente: pivalato de potasio de 3 M, 16% p/p de agua en el componente 1 : componente 2 50:50; la fase de vapor se muestreó a un equilibrio temperatura de 60°C; la composición de vapor fue determinada mediante RMN; ^a éter dimetílico de propilenglicol; ^b éter dimetílico de etilenglicol; ^c éter dimetílico de trietilenglicol; ^d éter monobutílico de etilenglicol

En una forma de realización de la invención se usa un evaporador por recompresión de vapor mecánica (MVR) para minimizar la demanda de energía para expansión o destilación por compresión del vapor a presiones y temperaturas ligeramente elevadas para condensarlo y, de esta manera, proporcionar el calor requerido para evaporación. Como alternativa, puede inyectarse vapor para comprimir el vapor a presiones y temperaturas elevadas. De esta manera, sólo se requiere un pequeño aporte de calor para evaporar grandes cantidades del agente de liberación, lo cual da lugar a un procedimiento energéticamente eficiente de separación.

40

45

Según este procedimiento, se alimentó disolvente a una tasa de 10-20 l/h a una unidad de evaporación que utilizaba recompresión de vapor mecánica. Entre 0,5 y 2 l/h de agente de liberación fueron evaporados a temperaturas que variaban desde 60° hasta 97 °C y presiones que variaban de 100 a 800 milibares. Los resultados se presentan en la tabla 16.

5 Tabla 16 Separación de agua de disolventes de captura usando recompresión de vapor mecánica (MVR)

Disolvente	Composición de alimentación (% p/p)			Ajustes de evaporación		Composición de salida (% p/p)			Condensado (% p/p)	
	Sala	Disolvente	Agua	Presión (mbara)	T (°C)	Sal ^a	Disolvente	Agua	Disolvente	Agua
EGBE ^b	35	37	28	478	98	41	39	20	22	78
EGBE ^b	35	37	28	600	97	38	39	23	13	87
Diglime ^c	35	39	26	350	75	40	39	21	37	63
Diglime ^c	35	39	26	350	84	43	38	19	43	57

^a pivalato de potasio; ^b éter monobutílico de etilenglicol; ^c éter dimetílico de dietilenglicol

La composición de condensado calculada del balance de masa estuvo de acuerdo con aquella determinada experimentalmente por medio de RMN. Se encontraron contenidos promedio de agua de 55% y 90% p/p para diglime y EGBE respectivamente. Se demostró que el condensado de diglime podía purificarse aún más mediante la etapa de evaporación adicional o por condensación fraccionada (véase antes). Como alternativa, el condensado puede seguir purificándose mediante filtración con membrana.

Otros enfoques para la eliminación del aditivo que libera gas incluyen la adsorción de agua en materiales hidrofílicos tales como celulosa, algodón, almidón, polietilenglicoles o poliácidos acrílicos o, cuando se usan otros disolventes próticos, la adsorción de estos disolventes en materiales hidrófugos, por ejemplo, polímeros orgánicos tales como poliésteres, poliestireno, policloruro de vinilo, polietileno, polipropileno, poliácido láctico, resinas de intercambio iónico, materiales perfluorados y siloxanos.

Se encontró que una variedad de materiales hidrofílicos e hidrófugos eran capaces de alterar la composición de mezclas acuosas orgánicas mediante sorción selectiva de agua o de componente orgánico. Los materiales hidrófugos adsorbieron selectivamente disolventes orgánicos y los materiales hidrofílicos adsorbieron selectivamente agua, tal como se demuestra con ejemplos representativos y se ilustra en la figura 13, la cual muestra resultados a una proporción de disolvente a sorbente de 5:1 y un contenido inicial de agua de 30 % p/p para diversos materiales hidrófugos (a la izquierda del cuadro) y material hidrófugo (a la derecha del cuadro).

Una variación de este enfoque general es usar polímeros que respondan a estímulos tales como los polímeros que responden térmicamente, los cuales también se conocen como polímeros “inteligentes” o “ambientalmente sensibles”, los cuales experimentan cambios físicos estructurales como respuesta a cambios en su ambiente. Un ejemplo de este tipo es poli(N-isopropilacrilamida), la cual al calentarse por encima de su temperatura de solubilidad crítica más baja cambia de un estado hidrofílico a uno hidrófugo, y de esta manera expulsa el agua contenida allí y pierde alrededor de 90% de su volumen en el procedimiento. Tal polímero que se encuentra presente in situ durante el procedimiento de captura, podría permitir el aumento de niveles de agua al calentar y, por lo tanto, inducir la descarboxilación; al enfriar, se rehidrataría (y por lo tanto, eliminaría de manera efectiva el agua del disolvente activo) para reactivar el disolvente para captura de CO₂.

Como alternativa, pueden emplearse otros procedimientos bien conocidos en la técnica que incluyen, por ejemplo, regeneración térmica, extracción por arrastre del disolvente el uso de vacío o presión, o regeneración mecánica (por ejemplo, eliminación de disolvente apretando una composición material absorbente entre rodillos o a presión). Se nota que tales procedimientos también pueden aplicarse a la regeneración de materiales hidrofílicos o hidrófugos que han sido utilizados para la adsorción de agentes o disolventes próticos.

Otro procedimiento alternativo puede incluir electrólisis de la solución rica en agua después de la liberación de CO₂. Aunque un procedimiento así requeriría el uso de electricidad y, de esta manera, reduciría la eficiencia probable del procedimiento total, también produciría oxígeno e hidrógeno gaseosos como productos secundarios y estos materiales mismos son productos útiles y valiosos que compensarían el coste de regeneración adicional de electricidad.

Otro proceso alternativo utiliza mezclas de disolventes que permiten una separación de fase en cierta etapa del procedimiento, lo cual facilita de esta manera la separación del disolvente no acuoso miscible con agua del disolvente de liberación (típicamente agua). En este caso, los disolventes que tienen miscibilidad parcial con el disolvente de liberación (normalmente agua) son particularmente adecuados.

Los inventores también han demostrado la mayor eficiencia total de las formulaciones a base de carboxilato que se usan según la presente invención cuando se comparan con las composiciones normalmente a base de amina divulgadas en la técnica antecedente. El calor de formación de carbamatos en adsorbentes a base de amina representa una gran

5

porción de la demanda de energía de la liberación de CO₂, mientras que las soluciones de sales de ácido carboxílico son extraídas por arrastre de modo más fácil de su contenido de CO₂, lo cual conduciría a una expectativa de que pueden lograrse temperaturas más bajas de desorción. La eficiencia de la extracción por arrastre variará dependiendo del pKa del ácido en el procedimiento y esto puede ajustarse finamente mediante optimización de la composición de disolvente.

Tabla 17 Desempeño de absorción y regeneración térmica a baja temperatura de soluciones de TBAA en disolvente mezclado de NMP-agua

Item	Contenido de agua (V%) ^a	Concentración (mol _{TBAA} /l)	Tasa rápida (1/s)	Capacidad plena (mol _{CO2} /l)	CO ₂ recuperado @ 80°C(%) ^b
1	0	0,94	0,090	0,36	74
2	2 (1eq)	0,93	0,075	0,64	69
3	10	1,09	0,046	0,56	80
4	20	1,28	0,016	0,45	72
5	30	1,57	0,012	0,38	74
6	40	1,64	0,015	0,28	67
7	50	2,02	0,010	0,26	62

^a solución de TBAA en mezcla de NMP-agua saturada @20°C, 10ml de disolvente fueron inyectados a VLE bajo atmósfera de 1 bar de CO₂; ^b la solución rica en carbono fue calentada hasta 80 °C sin cambiar la proporción de NMP/agua de la mezcla. Las composiciones de la tabla 17 no forman parte de la invención.

10

Para ilustrar este punto, se prepararon formulaciones a base de carboxilato que comprendían soluciones de acetato de tetra-N-butil amonio (TBAA) en NMP, compuestas con contenidos iniciales variables de agua y luego fueron ensayadas en ciclos de regeneración térmica, de absorción que son convencionales. Se encontró que se logró extracción efectiva por arrastre de dióxido de carbono a temperaturas bajas de 80 °C, tal como puede verse en los datos presentados en la tabla 17.

15

La aplicabilidad general del procedimiento de la invención fue ejemplificada repitiendo los ensayos anteriores usando acetato de potasio en calidad de sal carboxilato y los resultados obtenidos se muestran en la tabla 18.

20

De estos datos se demuestra la tasa de absorción mediante la rápida capacidad del disolvente, lo cual se refiere al CO₂ total capturado más rápido que 0,0009 l/s. Incrementar el contenido de agua tiene un efecto profundo de la solubilidad de la sal de acetato; por otra parte, es perjudicial para la velocidad a la cual se absorbe CO₂ (ítems 2-5). En el caso de acetato de potasio, el contenido de agua no puede disminuirse efectivamente por debajo del 20% sin separación de fases. El isobutirato de potasio más hidrófugo (o más grasoso) permite una reducción en el contenido de agua (10%), lo cual conduce a un desempeño superior de captura de CO₂ (ítems 8). Se llevaron a cabo dos experimentos con presión inicial diferente de CO₂ para demostrar que el sistema era capaz de capturar CO₂ de baja presión y que la desorción era efectiva contra una contra presión considerable de CO₂ (ítems 6 y 7).

25

Tabla 18 Desempeño de absorción y regeneración térmica a baja temperatura de soluciones de acetato de potasio en disolvente mixto de NMO-agua

Item	Contenido de agua (V%) ^a	Concentración (mol _{sal} /L)	Capacidad rápida(mol _{CO2} /l)	Capacidad plena (mol _{CO2} /l)	CO ₂ recuperado @80°C(%) ^b
1	10 ^c	nd	nd	nd	nd
2	20	3,12	0,67	1,38	63
3	30	4,22	0,37	1,41	63
4	40	5,50	0,08	1,36	65
5	50	6,22	0,09	1,29	68
6	20 ^d	3,12	0,13	0,67	64
7	20 ^e	3,12	1,08	1,74	55
8	10 ^f	1,73	0,96	1,32	48

^a solución de KOAc en mezcla de NMP-agua saturada @20°C, 10 ml de disolvente fueron inyectados a VLE bajo una atmósfera de 1 bar de CO₂; ^b la solución rica de carbono fue calentada hasta 80 °C sin cambiar la proporción de NMP/agua de la mezcla; ^c se observó separación de fase al disolver la sal; ^d 10 ml de disolvente fueron inyectados a VLE bajo una atmósfera de 0,5 bares de CO₂; ^e 10 ml de disolvente fueron inyectados a VLE bajo atmósfera de 1,5 bares de CO₂; ^f isobutirato de K fue usado bajo una atmósfera de 1 bar de CO₂

5 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones de esta especificación, las palabras “comprende” y “contiene” y las variaciones de estas significan “que incluye, pero que no se limita a”, y no tienen la intención de excluir (y no excluyen) otras fracciones, aditivos, componentes, números enteros o etapas. A lo largo de la descripción y las reivindicaciones de esta especificación, el singular abarca el plural, a menos que el contexto requiera algo diferente. En particular, cuando se usa el artículo indefinido, la especificación también debe entenderse como que contempla pluralidad, así como también singularidad, a menos que el contexto requiera algo diferente.

10 Distintivos, números enteros, características, compuestos, fracciones o grupos químicos que se describen en combinación con otro aspecto particular, forma de realización o ejemplo de la invención deben entenderse como aplicables a cualquier otro aspecto, forma de realización o ejemplo descritos aquí, a menos que sean incompatibles con estos. Todas las características divulgadas en esta especificación (incluyendo cualquier reivindicación, resumen y dibujo acompañante) y/o todas las etapas de cualquier método o procedimiento divulgadas de esta manera pueden combinarse en cualquier combinación, excepto combinaciones donde al menos algunas de tales características y/o etapas se excluyen mutuamente. La invención no se restringe a los detalles de ninguna de las formas de realización anteriores. La invención se extiende a cualquier característica nueva, o cualquier combinación nueva de las características divulgadas en esta especificación (incluyendo cualquier reivindicación, resumen y dibujo acompañantes) o a cualquier etapa nueva, o cualquier combinación nueva de las etapas de cualquier método o procedimiento así divulgados.

15 Se dirige la atención del lector a todos los artículos y documentos presentados de manera concurrente con de previamente a esta especificación en conexión con esta solicitud y que están abiertos a la inspección pública con esta especificación.

20 Referencias

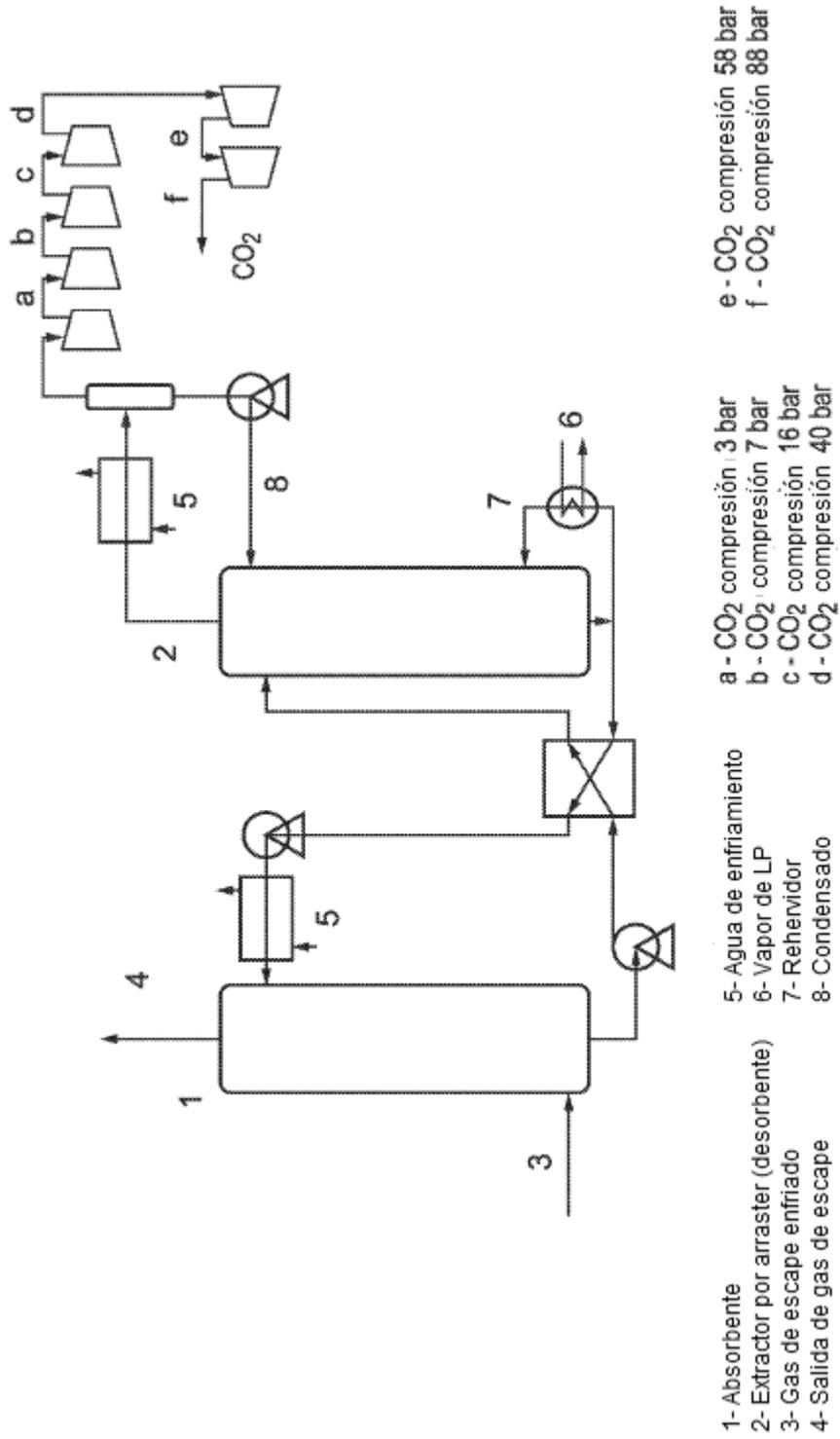
1. Intergovernmental Panel on Climate Change Report, Climate Change 2007: The Physical Science Basis, <http://www.ipcc.ch>.
2. Khatri, R.A., Chuang, S.S.C., Soong, Y. and Gray, M., Energy and Fuels, 2006, 20, 1514.
3. Song, C., Catalysis Today, 2006, 115, 2.
- 25 4. Idem, R. and Tontiwachwuthikul, P., Ind. Eng. Chem. Res., 2006, 45, 2413.
5. Freund, P., Proc. Instn. Mech. Engrs. Part A: J. Power and Energy, 2003, 217, 1.
6. Steeneveldt, R., Berger, B. and Torp, T.A., Trans. IChemE, Part A, Chem. Eng. Res. and Design, 2006, 84(A9), 739.
7. MacDowell, N., Florin, N., Buchard, A., Hallett, J., Galindo, A., Jackson, G., Adjiman, C.S., Williams, C.K., Shah, N. and Fennell, P., Energy Environ. Sci., 2010, 3, 1645.
- 30 8. Calculated from <http://www.planetark.com/dailynewsstory.cfm/newsid/40403/story.htm>.
9. Jassim, M.S. and Rochelle, G.T., Ind. Eng. Chem. Res., 2006, 45, 2465.
10. Poplsteinova, J., Krane, J. and Svendsen, H.F., Ind. Eng. Chem. Res., 2005, 44, 9894; Yoon, S.Y., Lee, H., Chem. Lett., 2003, 32, 344; Park, J.-Y., Yoon, S.J. and Lee, H., Environ. Sci. Technol., 2003, 37, 1670. Para estudios más recientes, véase McCann, N., Phan, D., Attalla, M., Puxty, G., Fernandes, D., Conway, W., Wang, X., Burns, R., van Alena, I., Lawrence, G. and Maeder, M., Energy Procedia 1, 2009, 955; McCann, N., Phan, D., Wang, X., Conway, W., Burns, R., Attalla, M., Puxty, G. and Maeder, M., J. Phys. Chem. A, 2009, 113, 5022.
- 35 11. Idem, R.O., Wilson, M., Tontiwachwuthikul, P., Chakma, A., Veawab, A., Aronwilas, A. and Gelowitz, D., Ind. Eng. Chem. Res., 2006, 45, 2414.
12. Bara, J.E., GHG Sci. Technol., 2012, 2, 1-10,
- 40 13. Abanades, J.C., Rubin, E.S. and Anthony, E.J., Ind. Eng. Chem. Res., 2004, 43, 3462; Bello, A. e Idem, R.O., Ind. Eng. Chem. Res., 2005, 44, 945; Uyanga, I.J. e Idem, R.O., Ind. Eng. Chem. Res., 2007, 46, 2558.
14. Yu, H., Xiang, Q., Fang, M., Yang, Q. and Feron, P. GHG Sci. Technol., 2012, 2, 1-9.
15. Delfort, B., Carrette, P.L., FR-A-2909010; Heldebrandt, D.J., Yonker, C.R., Jessop, P.G., y Phan, L., Energy Environ. Sci., 2008, 1, 487.
- 45 16. Scholes, C.A., Stevens, G.W. and Kentish, S.E. Fuel, 2012, 96, 15.

17. Ren, J., Wu, L. and Li, B-G. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, 52, 8565.
18. Wang, C., Luo, X., Luo, H., Jiang, D., Li, H. and Dai, S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50, 4918.
19. Tornow, C.E., Torson, M.R., Ma, S., Gerwith, A.A. and Kenis, P.J.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 19520,
- 20, Chen, K., Lin, R., Liao, P., He, C. Lin, J., Xue, W., Zhang, Y., Zhang, J. and Chen, X., *Crystal Growth and Design*,
5 2013, 13, 2118; Zhai, Q., Lin, Q., Wu, T., Wang, L., Zheng, S., Bu, X. and Feng, P., *Chem. de Materials*, 2012, 24, 2624.

REIVINDICACIONES

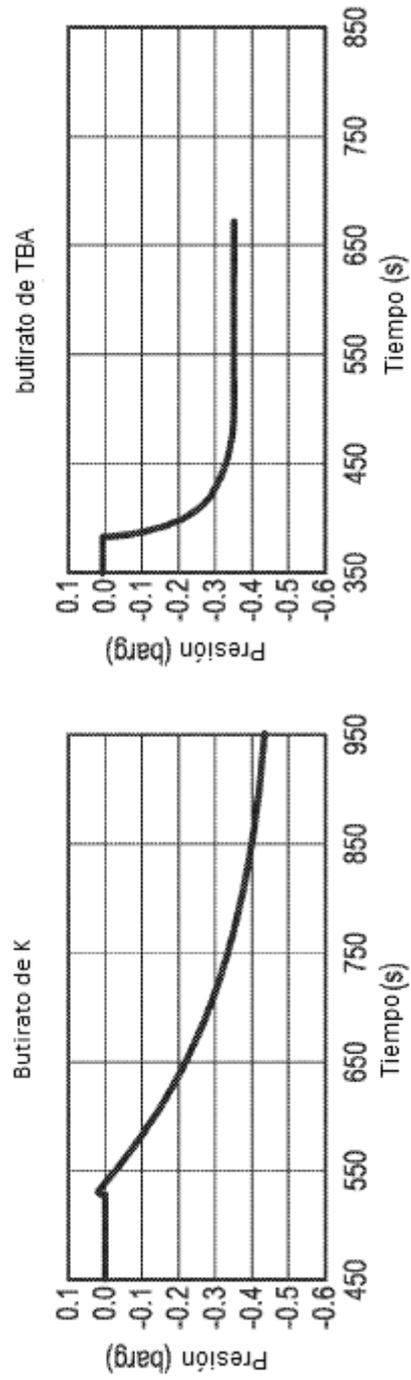
1. Un procedimiento para la captura de CO₂ en una composición, la liberación de dicho CO₂ de dicha composición y la subsiguiente regeneración de dicha composición para reutilizarse; y dicho procedimiento comprende realizar la etapa a):
- 5 (a) capturar el CO₂ poniendo en contacto al menos un gas con una composición de captura que comprende al menos una sal metálica de un ácido carboxílico, al menos un disolvente no acuoso miscible con agua y un disolvente prótico seleccionados de agua y un disolvente alcohólico; donde dicha al menos una sal metálica de un ácido carboxílico se encuentra inicialmente presente en dicha composición a nivel entre 1 M y 14 M; donde dicho disolvente no acuoso miscible con agua se selecciona de sulfóxido de dimetilo (DMSO), N-metilpirrolidina (NMP), dimetilformamida (DMF), tetrahidrofurano (THF), 2-metiltetrahidrofurano, acetonitrilo, sulfolano, 1,1,3,3-tetrametilurea (TMU), N,N'-dimetil-N,N'-trimetileneurea (1,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidinona (DMPU)), 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMI), 1,4-dioxano, 1,3-dioxolano, ésteres de lactato, poliéteres, acetona, anisol, benzonitrilo, alcohol bencílico, 1-butanol, 2-butanol, ter-butanol, 2-butoxietanol, acetato de 2-butoxietilo, acetato de 2-(2-butoxi)etilo, acetoacetato de ter-butilo, disulfuro de carbono, ciclohexanona, dietoxietano, 1,2-dimetoxietano, N,N-dimetilacetamida, etanol, 2-etoxietanol, formiato de etilo, etilenglicol, éter dietílico de etilenglicol, 2-etil-1-hexanol, formamida, glicerina, 1-heptanol, 2-heptanona, 1-hexanol, 2-hexanol, 2-metoxietanol, acetato de 2-metoxietilo, 1-metoxi-2-propanol, 3-metil-1-butanol, metil-butil-cetona, metil-isobutil-cetona, metil-etil-cetona, formiato de metilo, 5-metil-2-hexanona, 4-metil-2-pentanol, 2-metil-1-propanol, nitrobenzono, nitrometano, 1-octanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 2-pentanona, 3-pentanona, 1-propanol, 2-propanol, propionaldehído, 2-propoxietanol, tetralina, ortoformiato de trietilo y 3,5,5-trimetil-1-hexanol;
- 10 y luego llevar a cabo, en orden, las etapas b) y c):
- 20 (b) liberar dicho CO₂ adicionando al menos un disolvente prótico seleccionados de agua y un disolvente alcohólico; y
- (c) regenerar la composición de captura eliminando parcial o completamente dicho disolvente prótico adicionado de dicha composición.
- 25 2. Un procedimiento tal como se reivindica en cualquier reivindicación 1 en el cual dicho al menos un disolvente prótico tiene un par de fuerzas dipolo superior a 0,5 debye; en el cual opcionalmente dicho al menos un disolvente prótico es agua.
3. Un procedimiento tal como se reivindica en cualquiera de la reivindicación 1 o la reivindicación 2 en el cual dicho al menos un disolvente prótico se agrega en la etapa b) en una cantidad de 5-50 % v/v.
4. Un procedimiento tal como se reivindica en cualquier reivindicación anterior en el cual dicho disolvente prótico se encuentra presente a nivel de 1-30% v/v en relación con el volumen total del disolvente.
- 30 5. Un procedimiento tal como se reivindica en cualquier reivindicación anterior en el cual dicha al menos una sal de un ácido carboxílico es una sal de un metal alcalino.
6. Un procedimiento tal como se reivindica en cualquier reivindicación anterior en el cual dicho ácido carboxílico es un ácido carboxílico alifático de C₁₋₂₀,
- 35 7. Un procedimiento tal como se reivindica en la reivindicación 6 en el cual dicho ácido carboxílico es ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isovalérico o ácido pivalico.
8. Un procedimiento tal como se reivindica en cualquier reivindicación anterior en el cual dicho al menos un disolvente no acuoso miscible con agua comprende al menos un disolvente prótico polar.
9. Un procedimiento tal como se reivindica en cualquiera de la reivindicacións 1 a 7, en el cual dicho al menos un disolvente no acuoso miscible con agua se selecciona de sulfóxido de dimetilo (DMSO), N-metilpirrolidina (NMP), dimetilformamida (DMF), tetrahidrofurano (THF), 2-metiltetrahidrofurano, acetonitrilo, sulfolano, 1,1,3,3-tetrametilurea (TMU), N,N'-dimetil-N,N'-trimetileneurea (1,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidinona (DMPU)), 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMI), dioxano, 1,3-dioxolano, ésteres de lactato o poliéteres.
- 40 10. Un procedimiento tal como se reivindica en cualquiera de la reivindicacións 1 a 7, en el cual dicho al menos un disolvente no acuoso miscible con agua comprende al menos un poliéter; en el cual opcionalmente dicho al menos un poliéter que es al menos un éter de glicol.
- 45 11. Un procedimiento tal como se reivindica en la reivindicación 10, en el cual dicho al menos un disolvente no acuoso miscible con agua se selecciona de éter dimetílico de dietilenglicol (diglime), éter monobutílico de dietilenglicol, éter monoetílico de dietilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monopropílico de dietilenglicol, éter dimetílico de dipropilenglicol, éter dimetílico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, éter monoetílico de etilenglicol, éter monometílico de etilenglicol, éter monopropílico de etilenglicol, éter monobutílico de propilenglicol y éter dimetílico de trietilenglicol.
- 50

12. Un procedimiento tal como se reivindica en cualquier reivindicación anterior en el cual dicho al menos un gas se pone en contacto con la composición en la etapa a) a una temperatura en el intervalo de 10° a 50°C; y/o a presiones en el intervalo de 1 a 50 bares.
- 5 13. Un procedimiento tal como se reivindica en cualquier reivindicación anterior en el cual dicha captura de dichos CO₂ en la etapa b) ocurre a temperaturas en el intervalo de 10° a 80 °C y/o a presiones en el intervalo de 1 a 150 bares.
- 10 14. Un procedimiento tal como se reivindica en cualquier reivindicación anterior para la captura de CO₂ en corrientes residuales de centrales eléctricas, fabricación de cemento, fabricación de acero, fabricación de vidrio, fabricación de cerveza, procedimientos de gas de síntesis, unificación de gas natural y biogás, producción de amoníaco o cualquier otro procedimiento industrial de producción de gas ácido; o para la captura de CO₂ en corrientes residuales generadas en submarinos o aeronaves; o para la captura de CO₂ de la atmósfera; o para uso en el endulzamiento de gas natural.



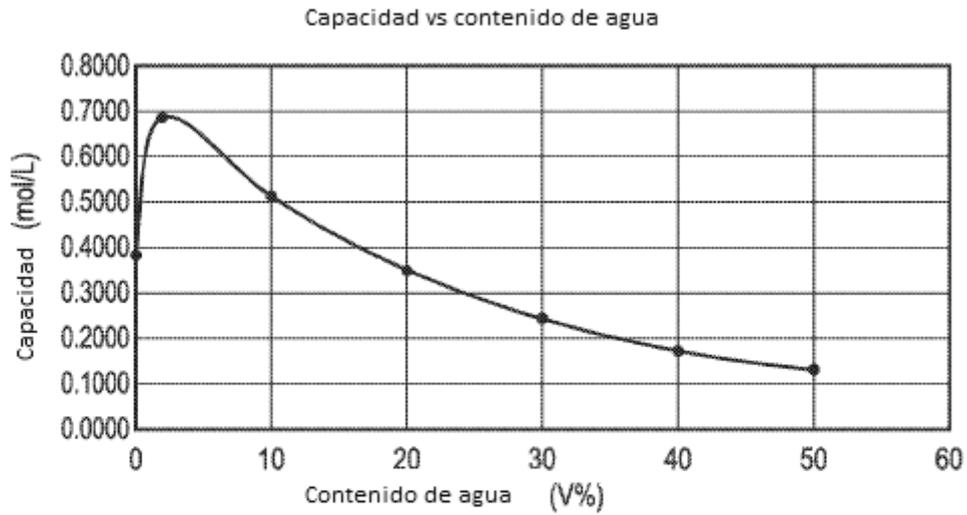
PROCEDIMIENTO DE CAPTURA POSTCOMBUSTIÓN CONVENCIONAL

FIG. 1



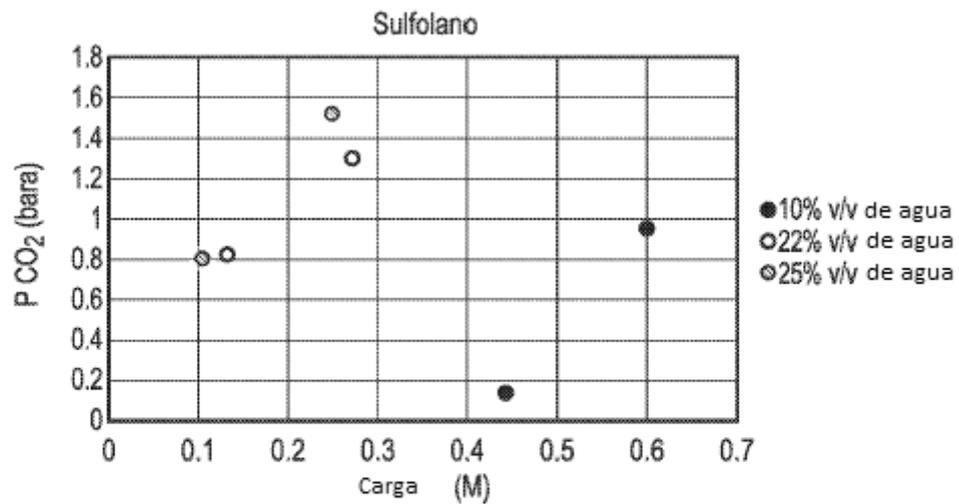
TASA DE ABSORCIÓN DE CO2 PARA BUTIRATO DE POTASIO DE 1 M Y BUTIRATO DE TETRABUTILAMONIO DE 1 M

FIG. 2



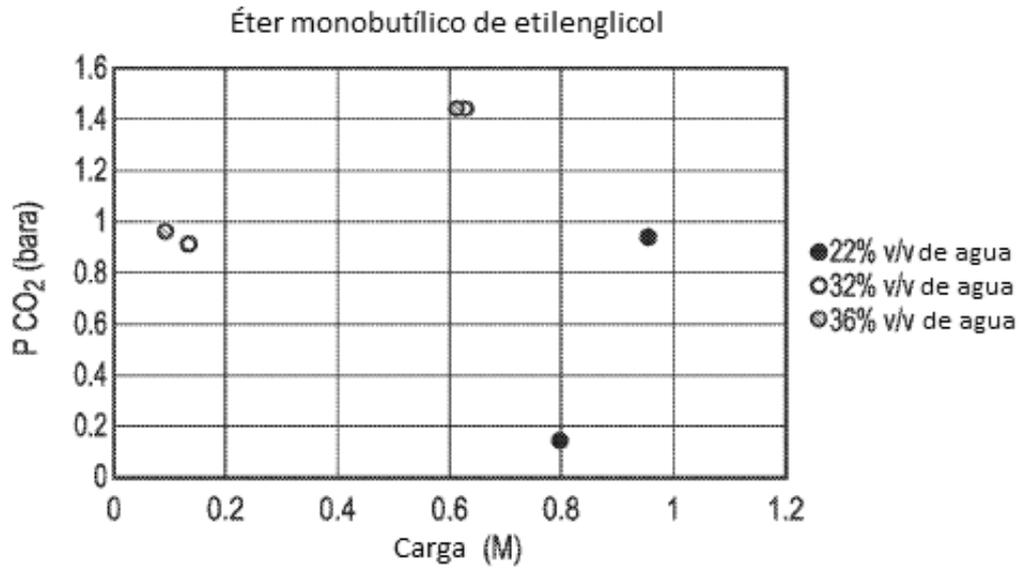
CAPACIDAD DE CAPTURA DE CARBONO DE SOLUCIONES SATURADAS DE ACETATO DE TETRABUTILAMONIO COMO UNA FUNCIÓN DEL CONTENIDO DE AGUA

FIG. 3



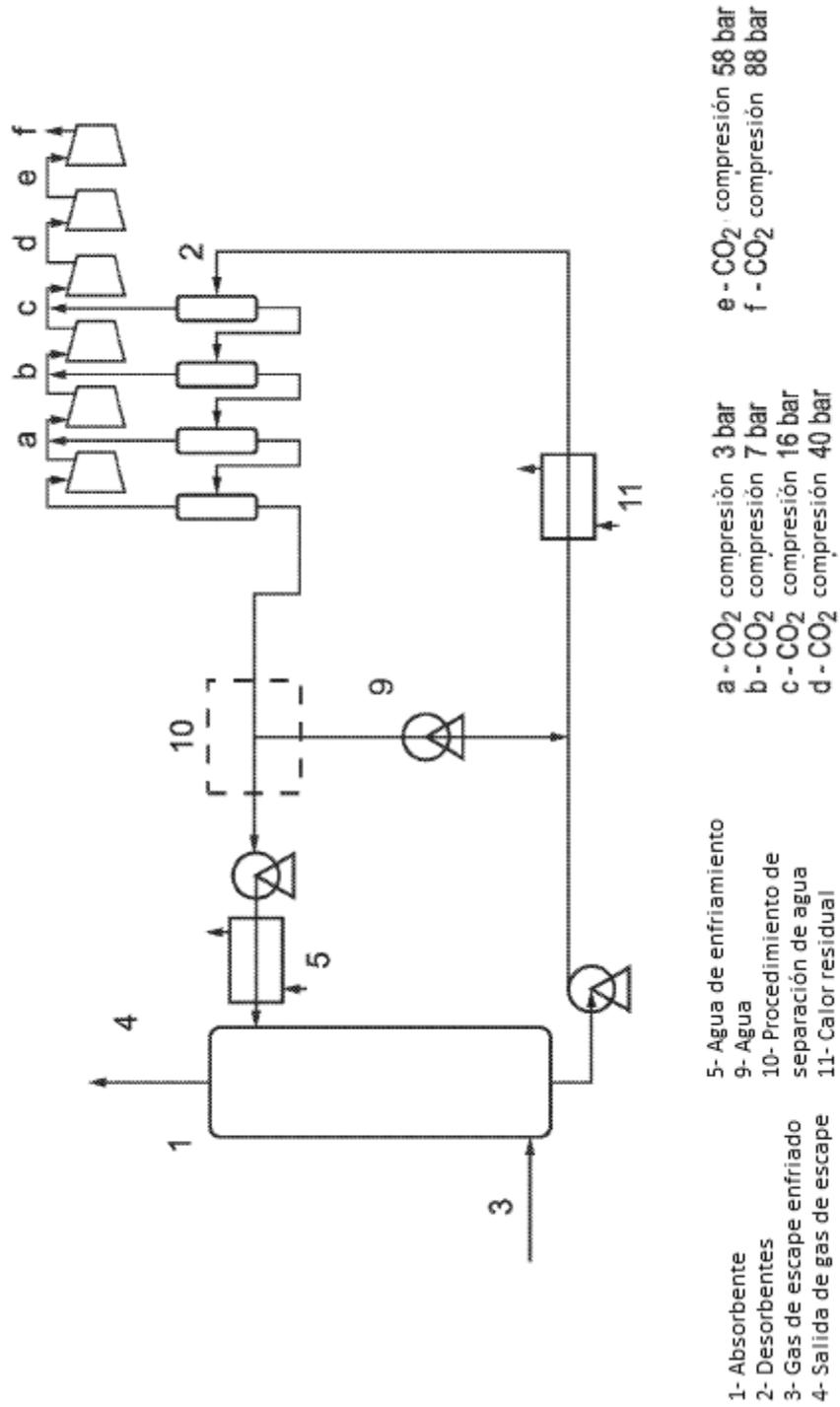
EQUILIBRIO VAPOR-LÍQUIDO DE UN SISTEMA DE PIVALATO DE POTASIO EN SULFOLANO CON CONTENIDO VARIABLE DE AGUA

FIG. 4



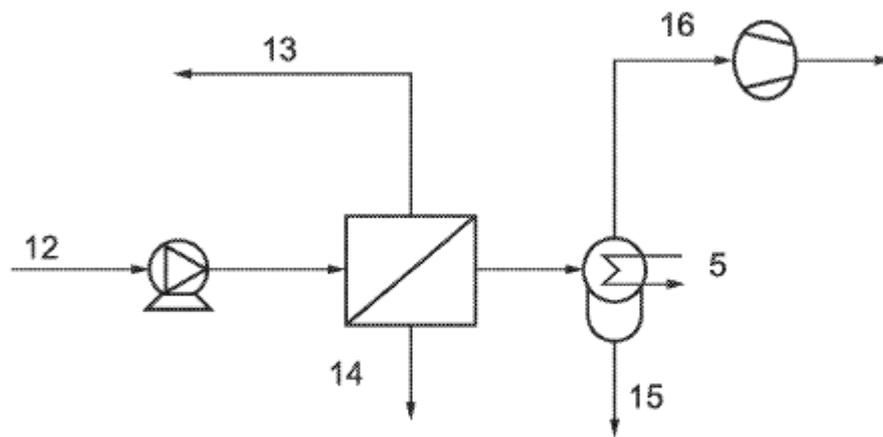
EQUILIBRIO VAPOR LÍQUIDO DE UN SISTEMA DE PIVALATO DE POTASIO EN ÉTER MONOBUTÍLICO DE ETILENLICOL CON CONTENIDO VARIABLE DE AGUA

FIG. 5



PROCEDIMIENTO A DE CAPTURA A BAJA TEMPERATURA

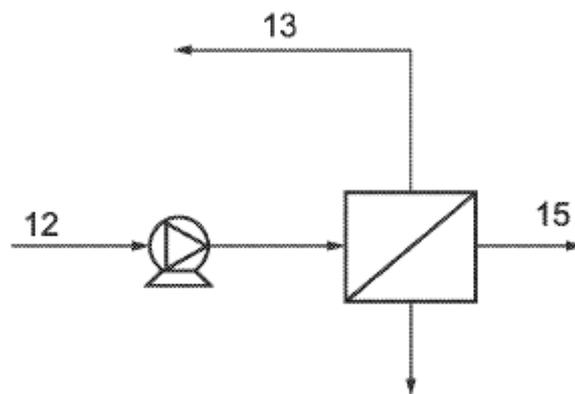
FIG. 6



- 5 - Agua de enfriamiento
- 12 - Disolvente mixto húmedo
- 13 - Disolvente mixto seco
- 14 - Permeado que contiene fracción un punto de ebullición más alto
- 15 - Fase rica en agua
- 16 - Presión negativa

USO DE MEMBRANA DE PERVAPORACIÓN PARA REGENERACIÓN DE DISOLVENTE

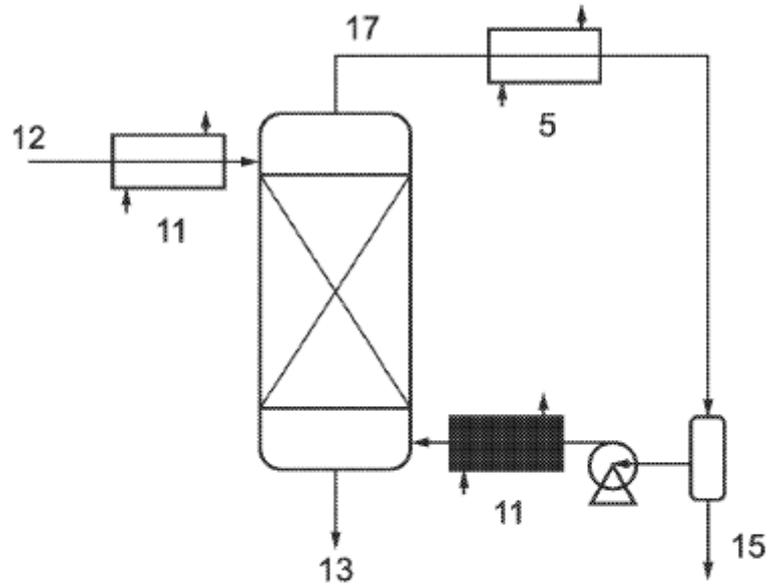
FIG. 7



- 12 - Disolvente mixto húmedo
- 13 - Disolvente mixto seco
- 15 - Fase rica en agua

USO DE MEMBRANA CONVENCIONAL PARA REGENERACIÓN DE DISOLVENTE

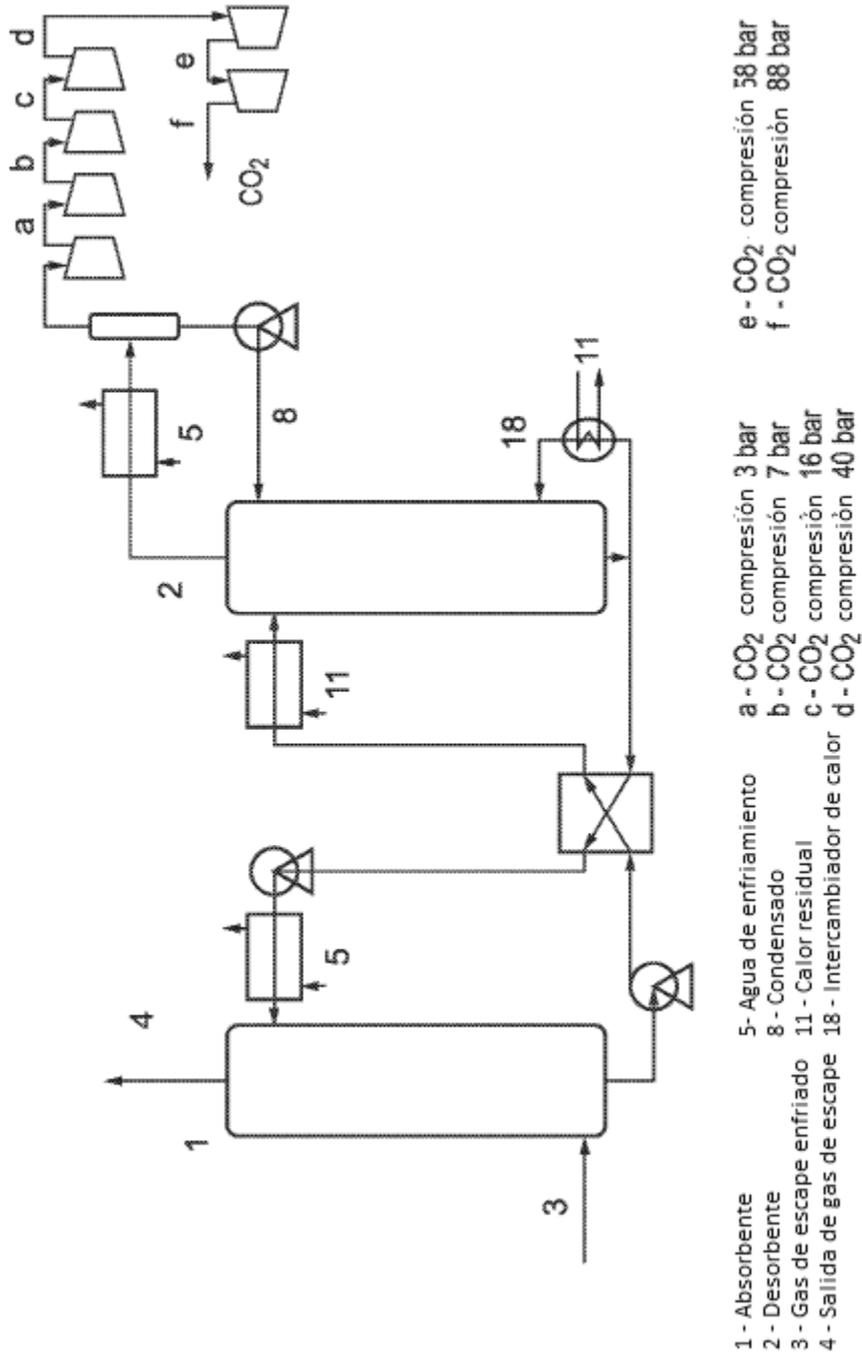
FIG. 8



- | | |
|------------------------------|----------------------------|
| 5 - Agua de enfriamiento | 13 - Disolvente mixto seco |
| 11 - Calor residual | 15 - Fase rica en agua |
| 12 - Disolvente mixto húmedo | 17 - Vapor de gas portador |

SEPARACIÓN DE AGUA USANDO GAS PORTADOR CALIENTE

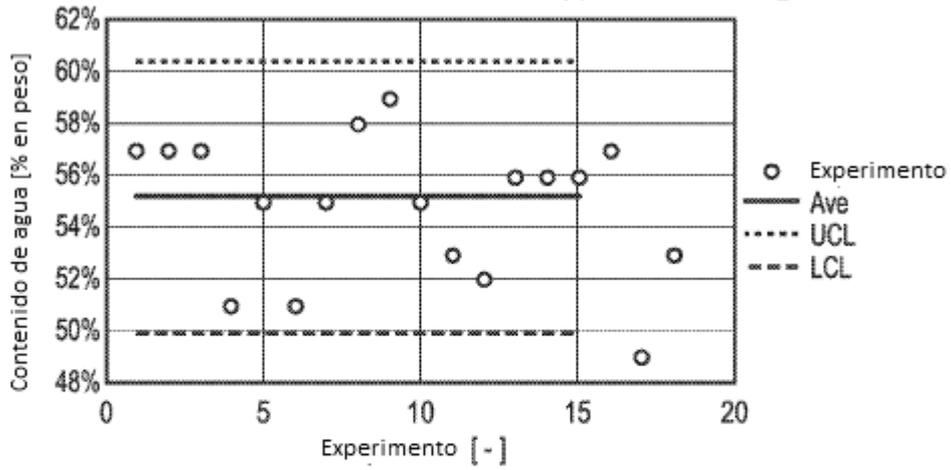
FIG. 9



PROCEDIMIENTO B DE CAPTURA A BAJA TEMPERATURA

FIG. 10

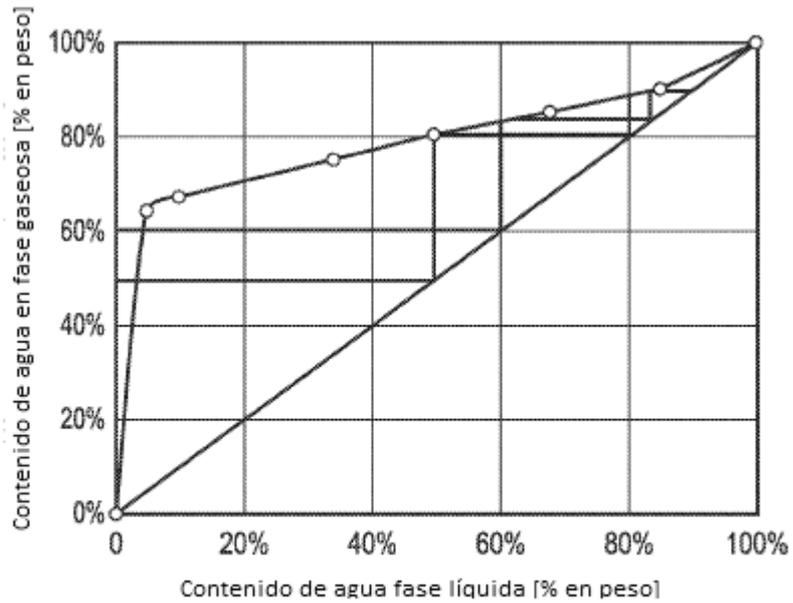
Destilación de pivalato de potasio de 3 M en diglima con 16% en peso de H₂O



DESTILACIÓN DE PIVALATO DE POTASIO DE 3 M EN DIGLIMA CON 16% P/P DE AGUA

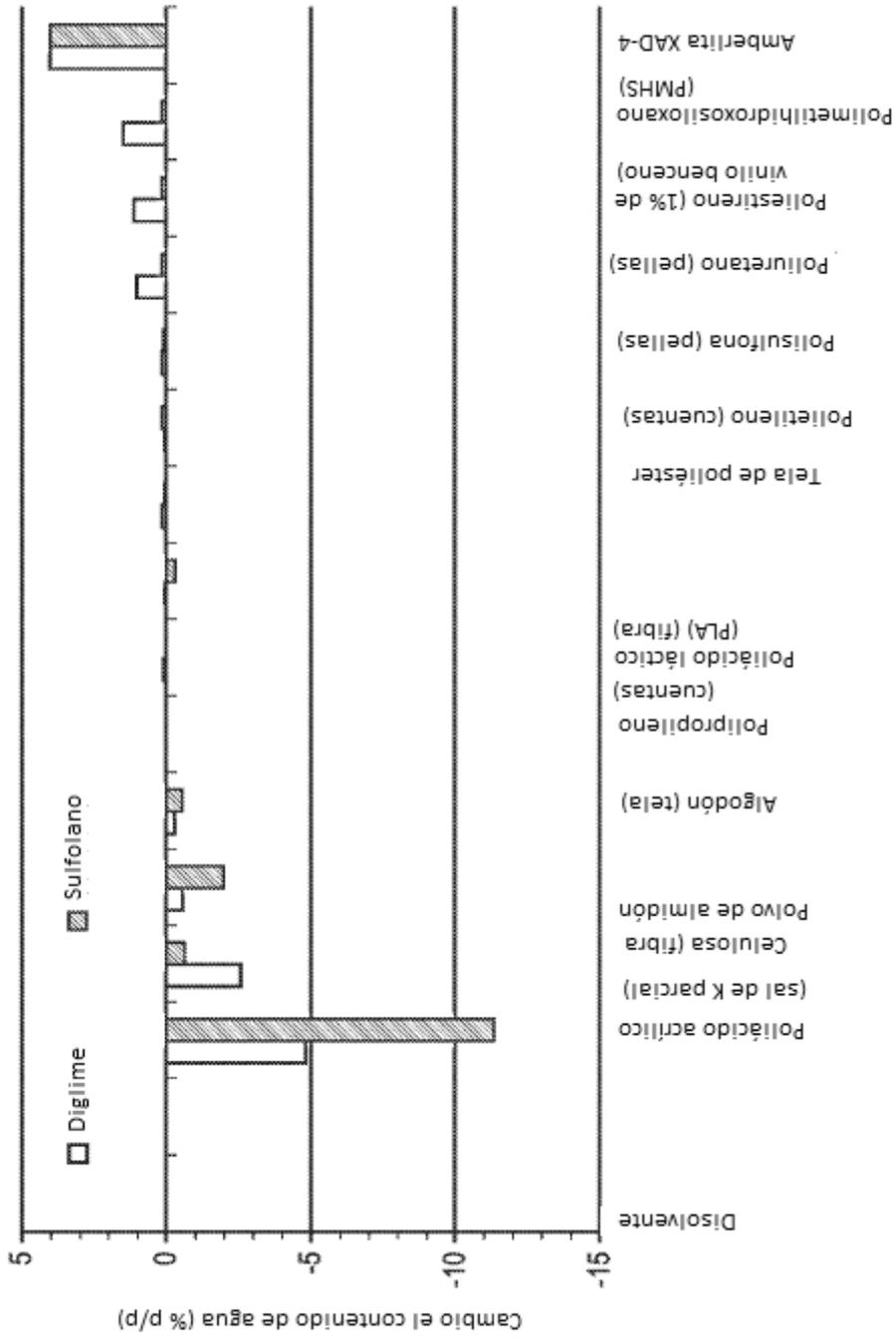
FIG. 11

Equilibrio de vapor líquido diglime y agua a 60 °C



EQUILIBRIO VAPOR LÍQUIDO DE DIGLIME-AGUA A 60 °C

FIG. 12



CAMBIOS EN EL CONTENIDO DE AGUA DESPUÉS DE ADICIONAR MATERIALES ABSORBENTES A MEZCLAS ORGÁNICAS-AGUA

FIG. 13