

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 059**

51 Int. Cl.:

**B01D 53/14** (2006.01)

**B01D 53/62** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.09.2011 PCT/US2011/051011**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.03.2012 WO12034027**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.09.2011 E 11758332 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2019 EP 2613868**

54 Título: **Proceso de lavado de CO<sub>2</sub> con un absorbente de amina primaria**

30 Prioridad:

**09.09.2010 US 381351 P**

**08.12.2010 US 421048 P**

**09.09.2010 US 381281 P**

**08.12.2010 US 420960 P**

**08.12.2010 US 420978 P**

**09.09.2010 US 381294 P**

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

**16.06.2020**

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY (100.0%)**

**1545 Route 22 East P.O. Box 900  
Annandale NJ 08801-0900, US**

72 Inventor/es:

**KORTUNOV, PAVEL;  
BAUGH, LISA, S.;  
CALABRO, DAVID, C. y  
SISKIN, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 767 059 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

Proceso de lavado de CO<sub>2</sub> con un absorbente de amina primaria

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a la eliminación de dióxido de carbono y de otros gases ácidos de una corriente gaseosa que contiene uno o más de estos gases. En particular, la invención se refiere a un método para separar dióxido de carbono, de una mezcla de gases que usa una combinación de amina(s) básica(s) en presencia de una base no nucleofílica más fuerte como sorbente.

Antecedentes de la invención

10 La eliminación de dióxido de carbono de corrientes de gases mixtos es de gran importancia y valor comercial. El dióxido de carbono es un subproducto ubicuo e inevitable de la combustión de hidrocarburos y existe una preocupación creciente sobre su acumulación en la atmósfera y su posible papel en un cambio climático global percibido. Por lo tanto, se puede esperar pronto que las leyes y regulaciones impulsadas por factores medioambientales requieran su captura y fijación. Mientras que los métodos existentes de captura de CO<sub>2</sub> han sido  
15 suficientemente satisfactorios para la escala en la que se han usado hasta el momento, los usos futuros en una escala mucho mayor requeridos para importantes reducciones en las emisiones atmosféricas de CO<sub>2</sub> de las principales fuentes de combustión estacionarias, tales como centrales de energía alimentadas por combustibles fósiles, hace necesario mejorar los procesos usados para la eliminación de CO<sub>2</sub> de mezclas de gases. Según los datos desarrollados por el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático, la generación de energía produce aproximadamente un 78 % de las emisiones mundiales de CO<sub>2</sub> con otras industrias, tales como la  
20 producción de cemento (7 %), refinerías (6 %), fabricación de hierro y acero (5 %), petroquímicos (3 %), procesamiento de petróleo y gas (0,4 %) e industria de la biomasa (bioetanol y bioenergía) (1 %), que constituyen la mayor parte del total, lo que ilustra las enormes diferencias en escala entre la generación de energía por un lado y todos los demás usos por el otro. A esto, se debe añadir el problema individual de los grandes volúmenes de gas que necesitarán ser tratados: los gases de combustión consisten principalmente en nitrógeno procedente de aire de combustión, con el CO<sub>2</sub>, óxidos de nitrógeno y otras emisiones, tales como óxidos de azufre, que constituyen  
25 proporciones relativamente más pequeñas de los gases que requieren tratamiento; típicamente, los gases de combustión procedentes de centrales de energía de combustibles fósiles contienen típicamente de entre aproximadamente un 7 a un 15 por ciento en volumen de CO<sub>2</sub>, en función del combustible, con gas natural con las cantidades más bajas y carbones con las mayores.

30 Las tecnologías de absorción de CO<sub>2</sub> cíclicas tales como adsorción por oscilación de presión (PSA) y adsorción por oscilación de temperatura (TSA) que usan absorbentes líquidos están bien establecidas. Los absorbentes usados mayoritariamente incluyen disolventes líquidos, como en los procesos de lavado con aminas, aunque los sorbentes sólidos se usan también en procesos PSA y TSA. Los absorbentes líquidos con aminas, que incluyen las  
35 alcanolaminas, disueltos en agua son probablemente los absorbentes más comunes. El lavado con aminas se basa en la reacción química del CO<sub>2</sub> con aminas para generar sales de carbonato/bicarbonato y de carbamato: las disoluciones acuosas de aminas atrapan químicamente el CO<sub>2</sub> por medio de la formación de una o más sales de amonio (carbamato/bicarbonato/carbonato) que son térmicamente inestables, lo que permite la regeneración de la amina libre a temperaturas moderadamente elevadas. Comercialmente, el lavado con aminas implica típicamente poner en contacto la corriente de gas que contiene CO<sub>2</sub> y/o H<sub>2</sub>S con una disolución acuosa de una o más aminas  
40 simples (por ejemplo, monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), metildietanolamina (MDEA) o trietanolamina (TEA)). El bajo peso molecular de MEA hace que sea atractiva económicamente porque la sorción tiene lugar en un base molecular mientras que la amina se vende en una base en peso. El proceso de sorción cíclico requiere altas tasas de intercambio gas-líquido, la transferencia de grandes inventarios de líquidos entre las etapas de absorción y regeneración, y grandes requisitos energéticos para la regeneración de disoluciones de aminas. La naturaleza  
45 corrosiva de las disoluciones de aminas que contienen el CO<sub>2</sub> sorbido lo dificultan. Sin una mejora adicional, estas dificultades limitarían la viabilidad económica de los procesos acuosos de lavado con aminas en aplicaciones a gran escala.

Los procesos de absorción cíclicos que usan sorbentes acuosos requieren un gran diferencial de temperatura en la corriente de gas entre las partes de absorción y desorción (regeneración) del ciclo. En los métodos acuosos de  
50 lavado con aminas convencionales, se requieren temperaturas relativamente bajas, por ejemplo, inferiores a 50 °C, para la captación de CO<sub>2</sub> con un aumento a una temperatura superior a aproximadamente 100 °C, por ejemplo, 120 °C, requerido para la desorción. El calor requerido para mantener el diferencial térmico es un factor principal en el coste del proceso, y con la necesidad de regenerar la disolución a temperaturas superiores a 100 °C, el alto calor latente de la evaporación del agua (2260 kJ/kg a 100 °C) contribuye obviamente de manera significativa al consumo  
55 energético total. Además, las aminas de bajo peso molecular usadas comúnmente en el proceso líquido sufren una pérdida importante de aminas debido a la evaporación en el proceso por oscilación de temperatura. Si la captura de CO<sub>2</sub> se va a llevar a cabo a mayor escala apropiada para su uso en centrales de energía, se necesita desarrollar

técnicas de separación más eficaces y económicas. Los procesos de la técnica anterior se describen en los documentos US2008/0025893 y FR 2918386.

Otra área donde se usan los procesos de separación de CO<sub>2</sub> más eficaces es en la recuperación mejorada de petróleo (EOR), donde el CO<sub>2</sub> se vuelve a inyectar en los depósitos de hidrocarburos gaseosos o líquidos para mantener la presión del depósito. Con la avanzada edad de muchos depósitos de producción en todo el mundo y el desafío cada vez mayor de cumplir con la demanda, el uso en expansión de los métodos EOR se está extendiendo. Típicamente, la fuente de dióxido de carbono para EOR es la propia corriente de producción de hidrocarburos, que puede contener de entre menos de un 5 % a más de un 80 % de CO<sub>2</sub>. Otras opciones son capturar CO<sub>2</sub> a partir de los gases de combustión de varias fuentes de combustión y capturar CO<sub>2</sub> de una combustión previa a partir de gas de síntesis desplazado producido en procesos de gasificación de combustible.

Varios procesos comerciales de captura de CO<sub>2</sub> se han llevado al mercado. El proceso The Fluor Daniel Econamine™ (desarrollado originalmente por Dow Chemical y Union Carbide), que usa MEA para recuperar CO<sub>2</sub> a partir de gases de combustión, principalmente para aplicaciones EOR, tiene un número de plantas operativas. El proceso Benfield™ que usa carbonato de potasio caliente se usa en muchas plantas de amoníaco, hidrógeno, óxido de etileno y gas natural con más de 675 unidades en todo el mundo con licencia por la UOP y se ha propuesto para tratar gas de combustión, a pesar de su requisito mínimo de presión parcial de CO<sub>2</sub> de 210-345 kPag (30-50 psig). Una desventaja importante del proceso Benfield es el uso de una etapa de extracción a alta temperatura (175 °C) aproximadamente 75-100 °C por encima de la temperatura de la etapa de absorción. El proceso Catacarb™, que también usa carbonato de potasio caliente, también usa una extracción a alta temperatura que da lugar a un gran consumo energético.

Los procesos que usan aminas con impedimento estérico como alternativas a MEA, DEA y TEA también han tenido éxito, incluidos el proceso ExxonMobil Flexsorb™ y el proceso KS™ de Mitsubishi Heavy Industries y Kansai Electric Power Co.

También se conocen los procesos que usan absorbentes sólidos (véase, por ejemplo, el documento FR 2936429), y, mientras que estos pueden evitar muchas de las limitaciones del lavado con aminas, los sorbentes químicos sólidos se ven dificultados generalmente por una masa y propiedades de transferencia de calor pobres, mientras que los sorbentes físicos sólidos sufren de una falta de absorción de CO<sub>2</sub> suficientemente selectiva bajo las condiciones húmedas presentes en la mayoría de los procesos de gases de combustión comerciales. El documento DE 102008007087 describe el uso de disolventes apróticos no acuosos. La técnica anterior adicional se describe en los documentos FR-A-2909010 y US 4.112.951.

En el diseño de un proceso de captura de CO<sub>2</sub> práctico, se necesita analizar un número de problemas, que incluyen:

- (i) La eficacia del proceso de captura en términos de cantidad relativa de absorbente requerido,
- (ii) La eficacia del proceso de captura en términos de energía requerida para la absorción/desorción, y
- (iii) Factores de corrosión.

Por supuesto, estos problemas se ven afectados directamente por la química del proceso de sorción. La eficacia de los procesos de quimisorción tales como los procesos convencionales de lavado con aminas depende, en parte, de la capacidad del medio absorbente de reaccionar con el CO<sub>2</sub>. En sistemas acuosos de aminas convencionales, se cree que el proceso por el que las aminas absorben el CO<sub>2</sub> tiene lugar mediante la disolución de CO<sub>2</sub> gaseoso en agua para formar H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, que la amina neutraliza para formar bicarbonato de amonio. En función del pH, el bicarbonato de amonio puede reaccionar a continuación con un segundo mol de amina para formar carbonato de amonio. Las aminas primarias y secundarias pueden también reaccionar directamente con el CO<sub>2</sub> para formar un carbamato de amonio que es estable en presencia de agua y que puede estar presente como un producto de reacción importante, especialmente a una alta concentración de aminas. Otra reacción del carbamato con agua puede dar lugar a un producto de bicarbonato final con una relación de CO<sub>2</sub>:amina de 1:1, o a un producto de carbonato con una relación de CO<sub>2</sub>:amina 1:2 (en función del pH de la disolución). Por consiguiente, los procesos convencionales con aminas están limitados por una eficacia de sorción que, en principio, tiene una relación máxima de CO<sub>2</sub>:amina de 1:1. Son deseables otras mejoras en la relación de captura y, por consiguiente, en la eficacia y escalabilidad de los procesos relacionados.

Compendio de la invención

Se ha descubierto que es posible potenciar la eficacia de la captación de CO<sub>2</sub> al usar sorbentes que contengan una amina nucleofílica primaria, en combinación con una base fuerte no nucleofílica como segundo componente de la reacción; los productos de la reacción química entre el CO<sub>2</sub> y la combinación amina/base han demostrado lograr relaciones de captura de CO<sub>2</sub> superiores a 1:1 en una base molar (CO<sub>2</sub> por grupo amina primario). Estos productos se han descompuesto por medio de tratamiento térmico o por medio de disminución parcial de presión de CO<sub>2</sub> para liberar el CO<sub>2</sub> y regenerar el sorbente líquido adecuado para operaciones de lavado de gas ácido.

- Según la presente invención definida en la reivindicación 1, un proceso de extracción de CO<sub>2</sub> con aminas usa una combinación de un sorbente de CO<sub>2</sub> de amina nucleofílica primaria con una segunda base no nucleofílica que es mucho más básica, en términos de pKa, que la(s) amina(s). La(s) base(s) de amina más débil(es) es (son) nucleofílicas y tienen la capacidad de reaccionar directamente con el CO<sub>2</sub> en la corriente de gas, mientras que las bases más fuertes actúan como promotores no nucleofílicos para la reacción entre el CO<sub>2</sub> y la base más débil para formar un producto de reacción de carbamato de amonio mixto en el que están presentes los restos de ambas bases. El uso de una combinación de bases mixtas permite que se aumente la captación de CO<sub>2</sub> a un grado importante, con la captación de CO<sub>2</sub> que es al menos 1:1 (molar, CO<sub>2</sub> por grupo amina de la amina primaria) y mayor, potencialmente hasta un límite teórico de 2:1.
- 5 Normalmente, el proceso funcionará de una manera cíclica con el absorbente líquido que circula entre una zona de sorción, típicamente una torre de sorción, y una zona de regeneración, de nuevo, típicamente, en forma de una torre. El proceso comprende:
- 15 poner en contacto una corriente de gas en una zona de sorción con un absorbente líquido que comprende un sorbente de CO<sub>2</sub> de amina alifática primaria y una base no nucleofílica que tiene una pKa mayor que la de la amina para sorber CO<sub>2</sub> por medio de quimisorción en la amina a una relación de CO<sub>2</sub>:amina (molar, CO<sub>2</sub> por grupo amina de la amina primaria) de al menos 1:1 por medio de reacción de dos moles de CO<sub>2</sub> sobre al menos alguno de los grupos amina primarios del sorbente de amina;
  - 20 pasar el absorbente líquido que contiene el CO<sub>2</sub> sorbido a una zona de desorción para liberar CO<sub>2</sub> del líquido absorbente que contiene CO<sub>2</sub> y regenerar el líquido absorbente al tratar el absorbente que contiene el CO<sub>2</sub> sorbido bajo condiciones suficientes para provocar la desorción de al menos una porción del CO<sub>2</sub>, a partir del absorbente, y
  - 25 devolver el líquido absorbente a partir del que el CO<sub>2</sub> se ha liberado a la zona de desorción.

Los análisis han mostrado que el mecanismo para la captación de CO<sub>2</sub> aumentada implica la formación de productos dicarboxilados por medio de la reacción de dos moléculas de CO<sub>2</sub> con los grupos amina primarios en el sorbente de amina para formar restos de anión de bicarbamato. Se cree que la base fuerte promueve y, posiblemente, estabiliza el producto doblemente carboxilado y, en su papel, permite el uso como sorbentes de bases relativamente más débiles que se han considerado generalmente menos eficaces para los procesos de lavado de CO<sub>2</sub>.

#### Breve descripción de los dibujos

- La Figura 1 es un esquema simplificado de una unidad de separación cíclica adecuada para separar CO<sub>2</sub> de una corriente de gas de combustión.
- 30 La Figura 2 muestra el espectro <sup>13</sup>C RMN antes y después de carboxilación de 1,1-aminopropionitrilo:tetrametilguanidina.
- La Figura 3 muestra el espectro <sup>13</sup>C/<sup>1</sup>H RMN antes y después de carboxilación de 1,1-etoxiamina:tetrametilguanidina.
- La Figura 4 muestra el espectro <sup>13</sup>C/<sup>1</sup>H RMN antes y después de carboxilación de 1,2-oxibis(etilamina):tetrametilguanidina.
- 35 La Figura 5 muestra una curva de equilibrio vapor-líquido para el sistema EEA/TMG con CO<sub>2</sub> (Ejemplo 4).

#### Descripción detallada de la invención

- Los métodos de esta descripción se describen en la reivindicación 1. Estos implican eliminar CO<sub>2</sub> y/u otros gases ácidos, tales como H<sub>2</sub>S, de una corriente de gas que contiene uno o más de estos gases usando un medio sorbente líquido que comprenda una combinación de al menos dos bases de alcalinidades relativas diferentes. Un componente básico puede comprender una o más aminas relativamente débiles (y/o poliaminas), y el segundo componente básico puede comprender una o más bases nitrogenadas relativamente más fuertes no nucleofílicas. El componente de base más fuerte puede ser eficaz para sorber CO<sub>2</sub> y, por lo tanto, se puede contemplar como un coabsorbente y/o como promotor para el componente de amina. Una manera de llevar a cabo el proceso de sorción es operar con un medio de sorción líquido que comprenda la amina y la base secundaria con un disolvente. En términos generales, el proceso se puede llevar a cabo en una zona de sorción, típicamente, una torre de sorción en una unidad que opera cíclicamente, bajo condiciones de absorción (es decir, temperatura y/o presión) favorables para absorber un componente de la mezcla de gas y para producir un efluente de absorción que tenga una concentración reducida del componente absorbido en relación a la mezcla de gas. Posteriormente, el componente sorbido se puede absorber a continuación del sorbente líquido, al disminuir adecuadamente la presión y/o al extraer con un gas no reactivo, por ejemplo, una corriente de gas natural, en una torre de regeneración bajo condiciones que favorezcan la liberación del gas ácido sorbido, normalmente, temperatura aumentada o presión disminuida. Bajo las condiciones de desorción seleccionadas, el componente sorbido se puede purgar del absorbente selectivo y recuperar, enviar para su uso y/o fijar.

## Unidad de sorción cíclica

La Figura 1 muestra un esquema simplificado representativo de una separación de gases cíclica continua que se puede usar para separar CO<sub>2</sub> de corrientes de gas de combustión, corrientes de gas natural y de otras corrientes usando las presentes disoluciones de absorbente de amina de disolvente no acuoso. La corriente de gas de combustión caliente puede entrar en la unidad por medio de la línea 10, entrar cerca de la parte inferior de la torre 11 de absorbedor y, preferiblemente, pasar a través de una sección 12 de enfriamiento, en la que se puede reducir su temperatura al enfriarla directa o indirectamente para llevarla a una temperatura adecuada para la etapa de sorción que sigue. Un enfriamiento de este tipo puede ser eficaz de manera adicional o alternativa para reducir el contenido de agua de la corriente, si se desea. Sin embargo, el presente proceso de sorbente de bases mixtas puede ser capaz de operar a temperaturas de sorción relativamente altas con corrientes de gas que contengan contenidos de agua relativamente altos y, por esta razón, la etapa de enfriamiento se puede omitir con el gas que pasa directamente a la sección 13 de sorción. En una realización alternativa, el enfriamiento de la corriente de gas de combustión caliente se puede lograr antes de que la corriente entre en la torre 11 de absorbedor.

A partir de aquí, la corriente de gas puede pasar a la sección 13 de sorción en contacto a contracorriente con una corriente descendiente del medio sorbente líquido. Al menos parte del CO<sub>2</sub>, junto con otros gases que son susceptibles a absorción en la disolución, se puede absorber en el medio sorbente, lo que da lugar a una disolución 14 "rica" que contiene el CO<sub>2</sub> sorbido que se puede eliminar con una bandeja de separación (no mostrada) cerca del extremo inferior de la sección de sorción. A continuación, la disolución rica puede pasar a través del intercambiador 15 de calor a la torre 20 de desorción/regeneración en la que el CO<sub>2</sub> y otros gases se pueden desorber, en este caso, al aumentar la temperatura, disminuir la presión y/o al usar una purga (gas de extracción). La disolución rica puede entrar a la torre en un nivel apropiado a su composición y puede pasar hacia abajo a medida que los gases disueltos se eliminan. Se puede suministrar el calor para la torre de regeneración por medio del evaporador 21 que puede circular una corriente de desplazamiento de disolución tomada cerca de la parte inferior de la torre de generación por medio de la línea 22. Una corriente de disolución pobre regenerada con un contenido inferior de CO<sub>2</sub> se puede tomar del evaporador en la línea 23 para pasar a través del otro lado del intercambiador 15 de calor antes de volver a entrar a la torre 11 de absorbedor para el paso a través de la corriente de gas. Una corriente de gas de contenido disminuido de CO<sub>2</sub> se puede distribuir de la torre 11 de absorbedor a través de la línea 16, y el CO<sub>2</sub> desorbido y otros gases ácidos eliminados de la corriente de gas original se pueden eliminar en forma concentrada a través de la línea 24 y tomar para fijación o uso finales (por ejemplo, en gas industrial y/o en procesos de recuperación mejorada de petróleo).

Se puede usar equipo convencional para realizar las diversas funciones de los procesos de lavado cíclicos, tales como monitorización y regulación automática del flujo de gases, de modo que se puedan automatizar por completo para ejecutarse continuamente de manera eficaz.

## Corriente de gas

Las corrientes de gas particularmente susceptibles de tratamiento por medio del presente proceso de sorción pueden incluir gas de combustión procedente de la combustión de combustibles carbonosos y/o gas natural procedente de fuentes subterráneas y de otras fuentes. Se puede producir gas de combustión a partir de la combustión de combustibles fósiles que contienen carbono tales como gas natural, petróleo y/o lignito, así como carbones sub-bituminosos, bituminosos y/o de antracita. Su contenido de CO<sub>2</sub> puede variar típicamente de entre aproximadamente un 6 a aproximadamente un 15 por ciento en peso, en función del combustible, con los mayores niveles que provienen de la combustión de carbones y los menores, de gas natural. Las corrientes de gas natural que contienen dióxido de carbono pueden contener, además de metano y dióxido de carbono, uno o más de otros gases tales como etano, *n*-butano, *i*-butano, hidrógeno, monóxido de carbono, eteno, etino, propeno, nitrógeno, oxígeno, helio, neón, argón, criptón, sulfuro de hidrógeno y sulfuro de carbonilo, así como, en algunos casos, mercurio y/u otro contaminante metálico, si no se han eliminado por medio de otro tratamiento previo. Otras corrientes que se pueden tratar por medio del presente proceso de separación pueden incluir gas de síntesis y gas de síntesis desplazado producidos en procesos de gasificación de combustibles y corrientes de gas procedentes de plantas petroquímicas cuya composición puede depender naturalmente de los procesos de los que derivan.

La cantidad de dióxido de carbono en la mezcla de gases puede variar típicamente de entre al menos un 1 por ciento en adelante; en muchas corrientes, puede ser al menos un 10 por ciento y puede ser incluso mayor, como con algunas corrientes de gas procedentes de campos de gas natural tales como el campo de LaBarge (Wyoming, EE. UU.), donde el gas es aproximadamente un 66,5 por ciento dióxido de carbono, aproximadamente un 20,5 por ciento de metano, aproximadamente un 7,4 por ciento de nitrógeno, aproximadamente un 5,0 por ciento de sulfuro de hidrógeno y aproximadamente un 0,6 por ciento de helio.

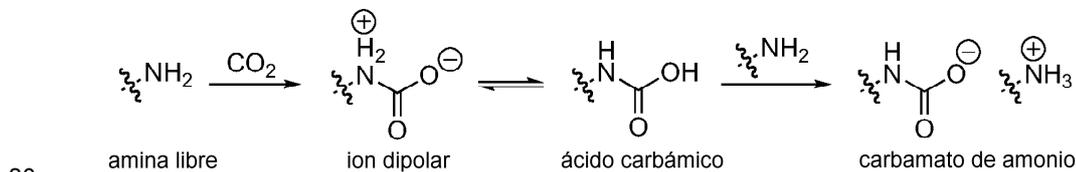
Es probable que haya agua presente tanto en gases de combustión como en gas natural procedente de la combustión de combustibles de hidrocarburos o del contacto con aguas subterráneas. La corriente de gas se somete a deshumidificación antes de entrar en contacto con los materiales absorbentes y los procesos descritos en la presente memoria. La deshumidificación se puede llevar a cabo por medio de métodos convencionales mediante el

uso de un agente secante/lecho protector de absorbedor en sentido ascendente de la unidad de lavado de gas ácido y/o al llevar a cabo la absorción de CO<sub>2</sub> a temperaturas por encima de 100 °C usando un absorbente capaz de ser regenerado por encima de la temperatura de absorción. Por ejemplo, la deshumidificación se puede llevar a cabo al absorber sobre sorbentes sólidos, tales como secantes de sales, tamices moleculares, geles de sílice y/o alúminas.

## 5 Proceso de absorción

En sistemas acuosos de amina convencionales, se cree que el proceso por el que las aminas absorben CO<sub>2</sub> se centra en la química ácido-base de Bronsted, donde una característica esencial puede incluir transferencia de protones de un ácido de Bronsted a una base de Bronsted. El CO<sub>2</sub> en fase gaseosa se puede disolver en agua, lo que forma un ácido de Bronsted, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, que se puede neutralizar por medio de la base de Bronsted de amina para formar un bicarbonato de amonio. En función del pH, el bicarbonato de amonio puede reaccionar a continuación con un segundo mol de amina para formar carbonato de amonio. En ambos casos, esto es puramente química de ácido-base de Bronsted. Las aminas primarias y secundarias pueden exhibir tanto alcalinidades de Lewis como de Bronsted en este contexto. Las aminas terciarias carecen de un protón para transferencia intramolecular para formar el producto intermedio ácido y, por lo tanto, solo exhiben alcalinidad de Bronsted en esta química. Otra reacción del carbamato con agua puede dar lugar a un producto de bicarbonato final con una relación de CO<sub>2</sub>:amina de 1:1 (CO<sub>2</sub>:amina no terciaria) o a un producto de carbonato con una relación de CO<sub>2</sub>:amina de 1:2 (CO<sub>2</sub>:amina no terciaria) (en función del pH de la disolución). Los procesos acuosos convencionales se basan en intentar controlar las condiciones de absorción/desorción para potenciar la rápida formación de carbamato mientras se minimiza la formación de bicarbonatos.

En sistemas no acuosos, un ion dipolar se puede formar por medio de ataque nucleofílico del par único de electrones sobre el nitrógeno de la amina sobre el carbono del CO<sub>2</sub>. De nuevo, el ion dipolar es normalmente inestable y se puede reorganizar rápidamente por medio de transferencia de protones al ácido carbámico correspondiente. En términos generales, tanto los iones dipolares como los ácidos carbámicos son inestables, y no se sabe qué forma de equilibrio experimenta otra reacción, aunque se presupone que el CO<sub>2</sub> ácido carbámico se puede desprotonar por medio de un segundo equivalente de amina libre para producir una sal de carbamato de amonio con el requisito estequiométrico general de dos moles de amina por un mol de dióxido de carbono absorbido (0,5:1 CO<sub>2</sub>:amina no terciaria). Esta vía se puede encontrar también en sistemas acuosos en etapas de reacción iniciales, aunque puede existir un equilibrio de carbamato-ácido carbámico diferente en sistemas no acuosos y, en los sistemas acuosos, existe la posibilidad de otra reacción con agua para formar bicarbonato y carbonato.



Esta química requiere que la amina funcione tanto como un nucleófilo eficaz (base de Lewis) en su ataque sobre el CO<sub>2</sub> como un aceptor de protones (base de Bronsted) en su reacción con el ácido carbámico. Sin embargo, estos dos tipos de alcalinidad son diferentes en que las reacciones ácido-base de Lewis implican transferencia de electrones, mientras que las reacciones ácido-base de Bronsted implican transferencia de protones. Una base fuerte de Bronsted puede no ser necesariamente una base fuerte de Lewis y viceversa. Se esperaría que tanto la transferencia interna de protones para formar el ácido carbámico como la posterior reacción ácido-base para formar el producto de carbamato fueran rápidas. La adición nucleofílica inicial del nitrógeno de la amina y del carbono del CO<sub>2</sub> se puede considerar por lo tanto la etapa determinante de la a en la formación de carbamato de amonio.

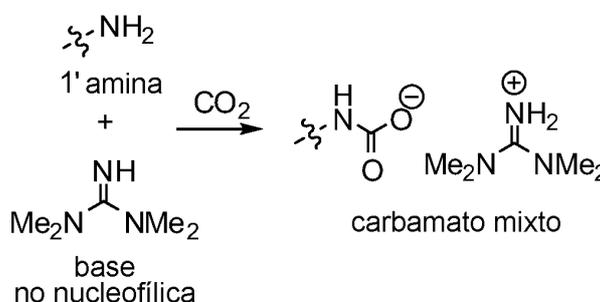
## Bases mixtas

Ya que se presupone que la secuencia de la reacción anterior requiere dos tipos de alcalinidad de amina, el uso de la segunda base además de la amina puede proporcionar la capacidad de ajustar de manera precisa la nucleofilicidad y la alcalinidad de Bronsted independientemente y puede ayudar a mejorar u optimizar la cinética y termodinámica generales de la reacción. En presencia de una base fuerte de Bronsted, una amina fuertemente nucleofílica puede tender a proporcionar una cinética general rápida y una estabilidad del producto de carbamato mejorada, aunque se debería tener en cuenta que producir un carbamato más estable puede aumentar el requisito energético de regeneración en un proceso reversible de absorción/desorción de CO<sub>2</sub>.

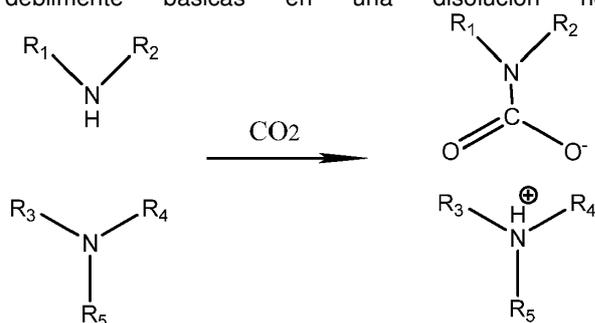
Al elegir de manera adecuada las bases mixtas, la termodinámica y la cinética de las reacciones de sorción y desorción pueden variar, de modo que la sorción se pueda llevar a cabo a una temperatura relativamente alta favorable al tratamiento de corrientes de gas, tales como las típicas de los gases de combustión. La operación de la etapa de sorción a temperatura de al menos aproximadamente 50 °C (aproximadamente 122 °F), por ejemplo, al menos aproximadamente 70 °C (aproximadamente 158 °F) o al menos aproximadamente 90 °C (aproximadamente 194 °F) podría volverse factible entonces. La desorción se puede llevar a cabo al extraer con un gas no reactivo tal

como nitrógeno y/o gas natural, al reducir la presión por encima de la disolución de sorbente y/o al aumentar la temperatura. Si se emplea extracción con un gas no reactivo tal como nitrógeno, el CO<sub>2</sub> se puede desorber típicamente a temperaturas no superiores a aproximadamente 10 °C (aproximadamente 18 °F), por ejemplo, no superiores a aproximadamente 20 °C (aproximadamente 36 °F), superiores, en ciertos casos, incluso se puede llevar a cabo sustancialmente de manera isotérmica. Con temperaturas de sorción por encima de aproximadamente 50 °C, el CO<sub>2</sub> se puede desorber eficazmente al elevar la temperatura de la disolución que contiene el CO<sub>2</sub> sorbido a aproximadamente 70 °C o más, por ejemplo, si la corriente de gas que entra en el proceso contiene cantidades importantes de agua, la temperatura de desorción se puede elevar a aproximadamente 100 °C (aproximadamente 212 °F) o más, por ejemplo, para desorber agua que entra en la disolución de sorbente; la temperatura de desorción no necesita, sin embargo, ser superior a aproximadamente 120 °C (aproximadamente 248 °F), ya que el CO<sub>2</sub> se puede desorber típicamente con un aumento mínimo de temperatura y, siempre que se alcancen ~100 °C o así, cualquier agua sorbida se sacaría típicamente de la disolución de sorbente, adecuándola para ser reciclada a la etapa de regeneración después de enfriar a la temperatura de sorción correcta.

Al usar pares de bases mixtas que comprenden un nucleófilo fuerte combinado con una base (no nucleofílica, normalmente base nitrogenada) fuerte (de Bronsted), se puede formar una sal de carbamato de amonio mixta en la que la amina de nitrógeno nucleofílica pueda formar el enlace covalente con el CO<sub>2</sub>, mientras que la segunda base pueda aceptar el protón procedente de la amina nucleofílica para formar el contraión de amonio, como se muestra a continuación.



Mientras que las aminas primarias y secundarias pueden formar especies de ácido carbámico/carbamato tanto en sistemas acuosos como no acuosos, las aminas terciarias son típicamente inestables para hacerlo en sistemas no acuosos, carecen del protón necesario para la transformación del ion dipolar al ácido carbámico. Por lo tanto, generalmente, pueden ser inestables para formar un producto estable con CO<sub>2</sub> en una disolución no acuosa. Sin embargo, son capaces de funcionar como especiesceptoras de protones, por ejemplo, como el componente de base de Bronsted no nucleofílica del sistema de bases mixtas, en presencia de especies nucleofílicas más débilmente básicas en una disolución no acuosa, como se muestra a continuación.

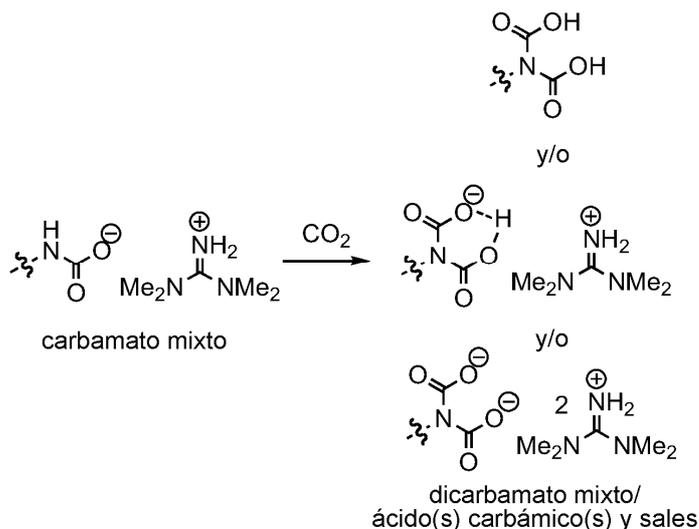
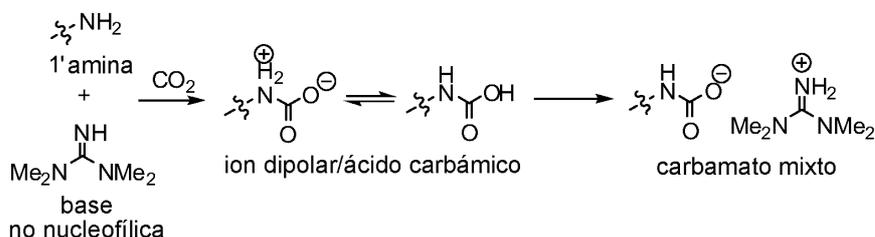


En presencia de agua, la hidratación puede producir la formación de especies de carbonato y/o bicarbonato de amonio con CO<sub>2</sub> por medio de hidrólisis del carbamato, o la adición directa de agua a CO<sub>2</sub> más transferencia de protones; las aminas terciarias, que funcionan como bases de Bronsted, también pueden formar bicarbonato como producto estable por medio de la reacción con agua y CO<sub>2</sub>. La reacción acuosa de CO<sub>2</sub> para formar bicarbonato con cualquier tipo de base (amina terciaria o base de Lewis) es típicamente más lenta que la formación de carbamato y se puede inhibir, por ejemplo, al seleccionar el par apropiado de bases para generar un carbamato mixto muy estable y aumentar así la selectividad de la absorción de CO<sub>2</sub> por las bases sobre otros compuestos reactivos, principalmente agua. Por consiguiente, al usar un par de bases mixtas adecuado, existe el potencial para reaccionar de manera selectiva CO<sub>2</sub> con una disolución acuosa y/o procedente de una fuente de gas húmedo, lo que elimina la necesidad de secar el gas para lograr una química de reacción de solo carbamato.

Doble carboxilación

El presente proceso se basa en una separación funcional entre las reacciones ácido-base de Lewis y Bronsted; esto puede permitir que una secuencia de reacción química innovadora tenga lugar en la que dos moles de CO<sub>2</sub> se pueden absorber por los grupos amina primarios para formar dicarbamatos de amonio. En teoría, esto permite que se logre una relación de captación de CO<sub>2</sub>:amina de ~2:1 (molar, CO<sub>2</sub>: grupo amina). La separación funcional se puede lograr por medio del uso de una amina nucleofílica primaria concebida hipotéticamente para funcionar inicialmente como la base de Lewis en la reacción con el CO<sub>2</sub>; una base no nucleofílica que proporciona la función de base de Bronsted puede formar a continuación un carbamato de amonio al reaccionar con el producto intermedio de ácido carbámico/ion dipolar. Se cree luego que el carbamato de bases mixtas reacciona con una molécula adicional de CO<sub>2</sub> por medio del ataque nucleofílico repetido de una manera similar para formar un producto de reacción supuesto final que comprenda sales mixtas de bicarbamato y/o ácido carbámico.

Los productos formados por medio de dicarboxilación pueden ser tanto dicarbamato, sales de ácido dicarbámico como diácidos como se muestra por medio de las ecuaciones a continuación.



Como se puede ver, la presencia de dos protones en la base débil de amina primaria puede permitir que tenga lugar esta reacción con el producto de reacción final que tenga dos moles de CO<sub>2</sub> incorporados en cada sitio de amina primaria. La mezcla de producto real presente puede ser una mezcla de productos monocarboxilados (carbamato) y dicarboxilados (dicarbamato); asimismo, cada uno de estos productos puede estar presente en una mezcla de formas (neutras) de (di)carbamato (par de iones) y ácido (di)carbámico, con el equilibrio de esta mezcla influido por la relación de amina a base fuerte usada. La base fuerte puede facilitar la formación de los productos de doble carboxilación al unir de manera más eficaz el protón transferido procedente del producto intermedio de ion dipolar/ácido carbámico formado por el ataque nucleofílico inicial del par único de nitrógeno sobre el CO<sub>2</sub>. Estos productos doblemente carboxilados pueden ser relativamente menos estables que los análogos monocarboxilados correspondientes y se pueden descomponer fácilmente para liberar el CO<sub>2</sub> a temperaturas moderadas, típicamente, por debajo de ~100 °C y, normalmente, por debajo de ~80 °C, mientras que las formas monocarboxiladas estabilizadas por la base fuerte pueden mostrar una estabilidad mayor. Los productos dicarboxilados pueden mostrar además un comportamiento de descomposición de dos fases (desorción relativamente fácil de vuelta a monocarbamato, luego, desorción menos fácil a amina pura/base no nucleofílica). Esto puede presentar ventajas adicionales para adaptar la energética y cinética de un proceso de lavado de gas ácido. Se ha observado la desorción de CO<sub>2</sub> procedente de ciertos productos doblemente carboxilados por medio de extracción de gas (nitrógeno) no reactivo a temperaturas ambiente (~20-30 °C) usado para la desorción, lo que indica la posibilidad de

un proceso de sorción-desorción isotérmico en el que el medio sorbente se regenera por medio de extracción de gas a temperatura ambiente con un importante ahorro energético sobre los procesos que requieren un aumento de temperatura para la etapa de desorción. Los Ejemplos demuestran la estabilidad y la cinética de desorción de los compuestos formados por la sorción del CO<sub>2</sub> y muestran que la desorción se puede efectuar al aplicar una purga de N<sub>2</sub> a través de las disoluciones saturadas con CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente.

Como se mostró anteriormente, dos esquemas de reacción competidores son accesibles a una mezcla estequiométrica de una amina primaria (altamente nucleofílica) y de una base no nucleofílica (posiblemente una amina, pero más comúnmente una imina o amina heterocíclica). Tras la adición de CO<sub>2</sub>, la amina primaria (nucleofílica) puede atacar el grupo C=O del CO<sub>2</sub> para formar una especie de ion dipolar en equilibrio con un ácido carbámico. El ion dipolar/ácido carbámico se puede desprotonar preferencialmente por medio de la segunda base altamente básica no nucleofílica, por ejemplo, tetrametilguanidina, para formar un carbamato mixto que puede ser menos nucleofílico/básico que la amina primaria de partida. La afinidad de la base fuerte para aceptar y mantener protones puede producir ataque por medio del carbamato sobre una segunda molécula de CO<sub>2</sub> para formar productos de diadición que se pueden desprotonar también a continuación por la base no nucleofílica. Se puede inferir que las formas que contienen carboxilados (carbamato) de los productos dicarboxilados se pueden estabilizar por medio de algún tipo de interacción quelante débil entre los protones de la base fuerte (por ejemplo, guanidinio) y los grupos carboxilados. El hecho de que las cargas molares de CO<sub>2</sub> superiores a un ~100 % (en función de la segunda base) se hayan observado sugiere que los productos de dicarboxilación pueden no estar exclusivamente en forma de carbamato (sal), sino que pueden poseer carácter de ácido carboxílico.

El uso de una amina primaria puede permitir la captura de dos moles de CO<sub>2</sub> por medio del nitrógeno de amina que se va a hacer, lo que da lugar a productos con una estequiometría de grupo amina:CO<sub>2</sub> de ~1:1. En teoría, la reacción de doble carboxilación puede permitir una relación de CO<sub>2</sub>:grupo amina de hasta ~2:1 (molar, CO<sub>2</sub>:grupo amina primario); aunque esto no se puede lograr en una operación práctica, el grado de dicarboxilación que tiene lugar puede dar lugar a una sorción molar de CO<sub>2</sub> aumentada en relación a la cantidad de sorbente de amina. Los productos de la reacción doblemente carboxilados se pueden descomponer térmicamente y/o por medio de caída de presión de CO<sub>2</sub> para proporcionar un sorbente líquido altamente eficaz adecuado para aplicaciones de lavado de gas ácido.

#### Bases débiles

El medio sorbente líquido contiene una o más aminas primarias nucleofílicas, es decir, aminas que tienen un nitrógeno potencialmente nucleofílico, para proporcionar función de base de Lewis para la reacción con el CO<sub>2</sub>. Las aminas nucleofílicas débilmente básicas pueden incluir preferiblemente aminas primarias capaces de participar en la formación inicial del ion dipolar por medio de ataque nucleofílico sobre el carbono del CO<sub>2</sub> (y su posterior transformación en el ácido carbámico). En términos generales, el componente de amina primaria se puede clasificar como que es menos básico en términos de su pK<sub>a</sub> (constante de equilibrio de disociación ácida) que la base no nucleofílica usada como el segundo componente. Sin embargo, se puede preferir una amina primaria relativa y fuertemente básica en ciertas realizaciones, para mantener altos niveles de alcalinidad en el medio tras la primera reacción y facilitar el progreso de la segunda reacción; por lo tanto, se puede esperar un rendimiento mayor de dicarboxilación con un componente de amina primaria relativamente fuerte. Estas aminas pueden tener ventajosamente una pK<sub>a</sub> (constante de equilibrio de disociación ácida) de al menos 5; aunque pueden ser potencialmente útiles valores por debajo de 5 cuando se desea regeneración a baja temperatura. Pueden llevar a la formación de carbamatos que se pueden regenerar a temperaturas inferiores, su utilidad para la formación de los productos dicarboxilados puede ser inferior que aquellas que tienen valores de pK<sub>a</sub> en el intervalo preferido por encima de 5 (pK<sub>a</sub> según se mide/predice a 25 °C en disolución acuosa y/o según se mide en otro disolvente y se convierte a un valor acuoso, denominado como escala equivalente acuosa). De manera adicional o alternativa, las aminas primarias pueden tener una pK<sub>a</sub> no superior a aproximadamente 11, aunque, en la mayoría de los casos, la pK<sub>a</sub> de la amina se puede encontrar típicamente en de entre aproximadamente 8 a aproximadamente 11, de entre aproximadamente 8 a aproximadamente 10 o de entre aproximadamente 8 a aproximadamente 9. El sorbente puede contener adicionalmente una amina secundaria como sorbente añadido, aunque estas aminas secundarias carecen de la capacidad de formar el producto de reacción doble carboxilado, ya que solo tienen un protón sobre el nitrógeno de amina que pueda experimentar reacción con el CO<sub>2</sub>. Las aminas primarias sustituidas y no sustituidas se pueden usar con grupos sustituyentes tales como alquilo (normalmente, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> inferior), hidroxialquilo (normalmente, hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> inferior), hidroxilo, alcoxi (normalmente, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> inferior), arilo y nitrilo, que es el más común. Preferiblemente, los sustituyentes de arilo no están presentes pero, si están presentes, se deberían posicionar típicamente no más cerca que el carbono beta de la cadena de alquilo para mantener el carácter alifático de la amina al impedir la deslocalización del par único sobre el nitrógeno de amina en el sistema de anillo aromático. Por otro lado, se cree que la presencia de sustituyentes polares y/o electronegativos, tales como nitrilo, hidroxilo, etc., y/o de átomos y grupos electronegativos, especialmente oxígeno, en la cadena principal de la amina, como en las eteraminas, es favorable a la interacción con el disolvente, por ejemplo, de modo que se evite la formación de precipitados en otros sistemas solubles. El oxígeno y otras especies de unión pueden estar en la cadena, tales como en 2-etoxietilamina (2EEA o EEA).

Las aminas primarias que se pueden usar como la amina nucleofílica pueden incluir 3-aminopropionitrilo (APN), aminoacetronitrilo, aminas cicloalifáticas (tales como piperazina y/o piperidina), alcanolaminas (tales como monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), 2-(2-aminoetilamino)etanol (AEE), 1,5-diamino-3-oxapentano (DAOP, también denominado 2,2'-oxybis(etilamina)), 1,5-bis(metilamino)-3-oxapentano (BMAP) y/o 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanediol (Tris)), o similares o combinaciones de los mismos. De manera adicional o alternativa, otras aminas potencialmente útiles en este papel pueden incluir, por ejemplo, diglicolamina (DGA), 2-n-propoxiethylamina, bis(2-metoxietil)amina, bis(2-etoxietil)amina, 3-aminopropionitrilo, 3,3'-iminodipropionitrilo, aminoacetronitrilo y/o hidroxietil-etilenodiamina (HEEDA). Aunque algunas aminas tales como isopropilamina ( $pK_a$  10,7) son relativamente básicas, pueden desempeñar el papel de la amina débilmente básica cuando se usan en combinación con una base tal como 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG,  $pK_a$  predicha~15,2) que es relativamente más básica. Las aminas terciarias solas no se usan típicamente para este componente del sorbente, en vista de su sustancial incapacidad de participar en la reacción nucleofílica con el  $CO_2$  para proceder al ácido carbámico en ausencia de agua.

El papel de amina débilmente básica se puede proporcionar de manera adicional o alternativa por una poliamina. Una clase de este tipo de poliaminas pueden incluir polialquilenoiminas que son lineales, cíclicas y/o ramificadas (que incluyen dentrificas/hiperramificadas) y que contienen una o más aminas secundarias, opcionalmente, una o más aminas primarias y, opcionalmente, una o más aminas terciarias. Debido a diferencias estructurales y/o electrónicas, se esperaría que estas poliaminas tuvieran un intervalo de fuerzas de base. Resultará aparente fácilmente que el potencial de generar una densidad de carga relativamente alta por medio de una reacción extensa con  $CO_2$  podría dar lugar a la formación de una red densa de moléculas de este tipo, cuando se usa en combinación con una amina nucleofílica fuertemente más básica.

Los ejemplos no limitativos de polialquilenoiminas de este tipo pueden tener una estructura de unidad repetitiva general de  $-[(CH_2)_x-NR]_y-$ , donde x es de entre 2 a 6, donde y es de entre 4 a 50 y donde cada R es hidrógeno (que representa la situación donde el nitrógeno de la cadena principal es una amina secundaria), una ramificación de alquilenoamina que tiene la estructura  $-(CH_2)_x-NH_2$  (que representa la situación donde el nitrógeno de la cadena principal es una amina terciaria y donde el nitrógeno de la ramificación resultante es una amina primaria), o una ramificación de alquilenoimina que tiene la estructura  $-(CH_2)_x-NR'_2$ , donde una primera R' es una ramificación de alquilenoamina u otra ramificación de alquilenoimina y una segunda R' es hidrógeno (que representa la situación donde el nitrógeno de la cadena principal es una amina terciaria y donde el nitrógeno de la ramificación resultante es una amina terciaria, con el otro nitrógeno de la ramificación que es una amina secundaria o terciaria), o todavía otra ramificación de alquilenoamina (que representa también la situación donde el nitrógeno de la cadena principal es una amina terciaria y donde el nitrógeno de la ramificación resultante es una amina terciaria, con el otro nitrógeno de la ramificación que es una amina primaria). En la presente memoria, se debe entender que el subíndice "y" representa el número medio de unidades repetitivas en una cadena lineal de polialquilenoimina y, por consiguiente, solo es significativo como número medio; se contempla que la distribución de polialquilenoiminas poliméricas/oligoméricas pueda reflejar alguna proporción de cadenas que tienen unidades repetitivas de la cadena principal/lineales mayores o menores sin alejarse de manera significativa del alcance del (de los) intervalo(s) de "y" mencionado(s) en la presente memoria. Los polímeros/oligómeros de polialquilenoiminas útiles según la invención se pueden adquirir y/o preparar por medio de métodos convencionales conocidos en la técnica.

Las polialquilenoiminas útiles en los métodos según la invención pueden exhibir solo aminas primarias y secundarias (por ejemplo, típicamente no ramificadas, lineales o cíclicas), solo aminas primarias y terciarias (muy poco común) o aminas primarias, secundarias y terciarias (por ejemplo, típicamente ramificadas o cíclicas). En los casos de este tipo, cuando solo están presentes aminas primarias y secundarias, la relación molar media de aminas primarias a aminas secundarias puede oscilar de entre aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:40, por ejemplo, de entre aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:20, de entre aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:15, de entre aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:40, de entre aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:20, de entre aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:15 o de entre aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:10. En los casos de este tipo, cuando están presentes aminas primarias, secundarias y terciarias, al menos uno o más de lo siguiente se puede dar ventajosamente: la relación molar media de aminas primarias a aminas secundarias puede oscilar de entre aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:50, por ejemplo, de entre aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:30, de entre aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:15, de entre aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:30, de entre aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:15 o de entre aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:10; la relación molar media de aminas secundarias a aminas terciarias puede oscilar de entre aproximadamente 15:1 a aproximadamente 1:10, por ejemplo, de entre aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:5, y la relación molar media de aminas primarias a aminas terciarias puede oscilar de entre aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:50, por ejemplo, de entre aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:30, de entre aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:20, de entre aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:10, de entre aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:10, de entre aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:30, de entre aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:20 o de entre aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:10.

Un aspecto económico potencialmente favorable del presente proceso no acuoso es que puede permitir aminas débilmente básicas menos costosas tales como anilina ( $pK_a$  predicha  $\sim 4,6$ ) para lograr captura eficaz del  $CO_2$ . La estequiometría de producto, carga y/o cinética de absorción/desorción se pueden manipular además ventajosamente al variar la estructura de las aminas usadas (por ejemplo, al fijar grupos de extracción y/o donantes de electrones) para proporcionar alcalinidades ( $pK_b$ ) inherentes diferentes y/o propiedades estéricas. Un medio útil para predecir adecuadamente el valor de  $pK_a$  de la amina puede ser el ACD/PhysChem Suite™ (un conjunto de herramientas de *software* para predecir las propiedades fisicoquímicas básicas que incluyen  $pK_a$ ), disponible de Advanced Chemistry Development, Inc., 110 Yonge Street, Toronto, Ontario, Canadá M5C 1T4. Los valores de  $pK_a$  ejemplares para un número limitado de compuestos se encuentran en la base de datos de  $pK_a$  en línea de Bordwell, <http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/pkatable/index.htm>.

#### Base fuerte

Además de la(s) amina(s) primaria(s), el medio sorbente contiene uno o más compuestos no nucleofílicos que pueden proporcionar la función de base de Bronsted en la reacción para formar el carbamato. Esta clase de bases se pueden representar generalmente como no nucleofílicas y con una  $pK_a$  según se mide y/o predice a 25 °C en disolución acuosa (o según se mide en otro disolvente y se convierte a un valor acuoso, denominado como escala equivalente acuosa) mayor que la de la amina nucleofílica, dicha  $pK_a$  puede ser al menos 8,5, por ejemplo, al menos 9,0, al menos 10,0, al menos 12,0 o al menos 13,0 (dichos valores indican formación progresivamente más estable de carbamato). El ACD/PhysChem Suite se puede usar para predecir el valor de  $pK_a$  de la base en muchos casos.

La base fuerte, típicamente una base nitrogenada, puede ser de manera ventajosa suficientemente básica para influir en el equilibrio hacia el carbamato eficazmente, pero, por otro lado, no necesariamente tan fuerte para estabilizar el carbamato hasta el punto de que el efecto se vuelva irreversible/demasiado difícil y, por consiguiente, hasta el punto de que la desorción del  $CO_2$  se vuelva difícil/no factible, por ejemplo, por medio de un requisito de temperatura inconvenientemente alto. Las bases que no son aceptables son aquellas que pueden influir de manera indeseable en la química de la reacción del  $CO_2$  (por ejemplo, que incluyen, pero no se limitan a, bases de hidróxido que forman agua después protonación). Preferiblemente, la base puede carecer adicionalmente de la propensión a actuar como nucleófilo competidor hacia el  $CO_2$  bajo las condiciones del proceso de sorción, aunque se puede tolerar algún grado de nucleofilidad.

Las bases nitrogenadas no nucleofílicas útiles para promover la reacción de carboxilación con los sorbentes líquidos iónicos pueden incluir estructuras cíclicas, multicíclicas y acíclicas, tales como iminas, iminas y aminas heterocíclicas, amidinas (carboxamidinas), que incluyen carboxamidinas de *N,N*-di(alquilo inferior) (por ejemplo, el alquilo inferior es preferiblemente alquilo  $C_1$ - $C_6$ ), *N*-metiltetrahidropirimidina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-eno (DBU), 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (MTBD), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN), guanidinas, que incluyen guanidinas sustituidas de la fórmula  $(R^1R^2N)(R^3R^4N)C=N-R^5$  donde  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  son preferiblemente alquilos inferiores (por ejemplo,  $C_1$ - $C_6$ ) y  $R^5$  es preferiblemente H, tal como 1,1,3,3-tetrametilguanidina y combinaciones de los mismos. De manera adicional o alternativa, se pueden usar otros sustituyentes, tales como alquilo superior, cicloalquilo, arilo, alqueno y alquilo sustituido tal como se definió previamente y otras estructuras. Estas bases nitrogenadas fuertes se pueden usar típicamente en una base equivalente molar de  $\sim 2:1$  con cada grupo amina de la amina débil para formar el producto dicarboxilado deseado, aunque pueden estar presentes o usarse en exceso molar si son capaces de reaccionar con el  $CO_2$  solo; el uso de menos de dos moles de la base fuerte por grupo amina puede ser posible, pero no se prefiere porque puede tender a reducir la capacidad de sorción de  $CO_2$  del sistema correspondientemente, por ejemplo, al limitar la capacidad de formar el resto dicarboxilado en cada uno de los grupos amina disponibles.

Una base no nucleofílica relativamente fuerte puede ser preferible, por ejemplo, para promover la primera y, especialmente, la segunda reacción de carboxilación. Al mismo tiempo, una amina primaria relativamente fuerte puede ser preferible, por ejemplo, para mantener una alcalinidad alta después de la primera reacción y/o para facilitar el progreso de la segunda reacción, de modo que se pueda esperar un rendimiento mayor de dicarboxilación con una amina relativamente fuerte y una base relativamente fuerte. El equilibrio de los valores de alcalinidad puede permitir los requisitos de servicio, por ejemplo, la temperatura a la que las etapas de sorción/desorción se pueden variar, tales como según la temperatura de la corriente de gas entrante, por ejemplo, gas de combustión a una temperatura relativamente alta. Se puede usar una base tal como *n*-butilamina ( $pK_a \sim 10,7$ ) mejor en combinación con una base tal como TMG ( $pK_a \sim 15,2$ ) en lugar de una base con una  $pK_a$  solo ligeramente mayor, tal como 1,5-dimetilhexilamina ( $pK_a \sim 11,04$ ). En algunas realizaciones, se puede preferir una diferencia de al menos 3, por ejemplo, al menos 5 o al menos 6.

Ya que se puede usar un amplio intervalo de bases en el presente proceso con sus alcalinidades (según se mide por medio de sus respectivos valores de  $pK_a$ ) que se extienden sobre un amplio intervalo, ciertas bases, típicamente con valores intermedios de  $pK_a$ , pueden actuar como base débil en ciertas combinaciones y como base fuerte en otras. Se puede usar, por ejemplo, 1,5-diamino-3-oxapentano (DAOP,  $pK_a$  predicha  $\sim 9,07$ ) y/o 1,5-bis(metilamino)-3-oxapentano (BMAOP,  $pK_a$  predicha  $\sim 9,87$ ) como bases fuertes con aminas débilmente básicas tales como anilina, o pueden funcionar alternativamente como bases débiles en combinación con las bases más fuertes como una

amidina y/o guanidina, tal como TMG ( $pK_a \sim 15,2$ ). La idoneidad de varias bases para su uso en combinación entre sí se puede seleccionar sobre un continuo que relaciona sus características de donación de electrones (base de Lewis) y de aceptación de protones (base de Bronsted). Aunque se puede establecer una distinción en términos hipotéticos entre bases débiles en bases fuertes a  $pK_a \sim 7$ , están disponibles varias combinaciones que no cumplen con esta distinción arbitraria. El punto intermedio seleccionado de  $pK_a \sim 7$  es el centro de la escala de pH acuoso, sin embargo, no es inherentemente importante para un sistema no acuoso.

Disolvente

La mezcla amina/base se usa en un disolvente líquido parótico, polar, no acuoso. Se ha descubierto que el disolvente puede potenciar la capacidad del sorbente de reaccionar con el  $CO_2$  a relaciones de absorción  $CO_2$ :amina deseables, especialmente cuando la dicarboxilación de una amina primaria es un objetivo particular. El uso del disolvente puede permitir que la viscosidad del medio sorbente que se va a controlar mantenga la bombeabilidad, de modo que pueda circular fácilmente en la unidad y/o de modo que la concentración de la amina/base en el disolvente se pueda ajustar para mantener la viscosidad deseada de la disolución según se necesite, particularmente para la disolución rica que contiene el  $CO_2$  sorbido.

El disolvente es un disolvente polar, aprótico, no acuoso. Los disolventes polares no acuosos pueden ser eficaces para estabilizar los productos al facilitar la transferencia de protones para formar el carbamato. Un disolvente polar puede aumentar también la absorción física del  $CO_2$ , aumentar la concentración de  $CO_2$  en disolución, facilitando así una carga y capacidad aumentadas del absorbente. Se espera también que la corrosividad se reduzca en un sistema no acuoso, lo que permite el uso de metalurgia más barata, por ejemplo, acero al carbono, con una preocupación reducida sobre la corrosión a cargas mayores. Además de ser apróticos, no acuosos y polares, los disolventes preferidos preferiblemente tienen un punto de ebullición de al menos  $65\text{ }^\circ\text{C}$  y, preferiblemente,  $70\text{ }^\circ\text{C}$  o más para reducir las pérdidas de disolvente en el proceso y son deseables mayores puntos de ebullición en función de las condiciones de regeneración que se van a usar. Si se va a llevar a cabo la regeneración a una temperatura por encima de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , por ejemplo, si se requiere para la desorción o para eliminar cualquier agua que entre en el sistema en la corriente de gas, se requiere un punto de ebullición por encima de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , preferiblemente, por encima de  $150\text{ }^\circ\text{C}$  o incluso superior. El uso de disolventes con puntos de ebullición mayores conservará una energía valiosa que, de otro modo, se consumiría en la evaporación del disolvente.

Los disolventes que se encontró que eran eficaces en varios grados pueden incluir tolueno, sulfolano (tetrametileno sulfona) y dimetilsulfóxido (DMSO). Aunque el tolueno tiene un momento dipolar bajo, lo que indica un bajo grado de polaridad, es adecuadamente polar para su uso en el presente proceso como se muestra por medio del experimento. Otros disolventes de punto de ebullición y momento dipolar adecuados podrían incluir, pero no se limitan a, acetonitrilo, dimetilformamida (DMF), tetrahidrofurano (THF), cetonas tales como metiletilcetona (MEC), ésteres tales como acetato de etilo y acetato de amilo, halocarburos tales como 1,2-diclorobenceno (ODCB) y combinaciones de los mismos. Los momentos dipolares (D) y los puntos de ebullición para los disolventes seleccionados son:

	Momento dipolar (D)	Punto de ebullición ( $^\circ\text{C}$ )
Tolueno	0,36	110,6
Sulfolano	4,35	285
DMSO	3,96	189
DMF	3,82	153
MEC	2,78	80
Acetonitrilo	3,92	81
THF	1,63	66
ODCB	2,50	180,5

De manera adicional o alternativa, se puede usar/incluir un líquido iónico como disolvente, sin importar que ciertos líquidos iónicos parecen favorecer la formación de productos de ácido carbámico (que tienen estequiometría de amina: $CO_2$  de 1:1) y exhibir la formación de productos de carbamato (estequiometría de 2:1). Los líquidos iónicos

pueden actuar por sí mismos como quimisorbentes útiles para CO<sub>2</sub> bajo las condiciones contempladas para su uso en el presente proceso y, por lo tanto, pueden ser útiles en este papel adjunto. Muchos de ellos son no inflamables, no explosivos y tienen una alta estabilidad térmica. También pueden ser reciclables, lo que puede ser útil para reducir la preocupación ambiental sobre su uso.

- 5 Una clase de líquidos iónicos que se han descubierto que son altamente eficaces como disolventes y/o agentes de quimisorción de CO<sub>2</sub> pueden incluir, por ejemplo, sales de imidazolio, benzimidazolio, imidazolidinio (4,5-dihidro-1*H*-imidazolio), diazolio y tiazolio con un hidrógeno en la posición 2. Las sales de imidazolio que se ha descubierto que funcionan bien como disolventes y quimisorbentes para CO<sub>2</sub> incluyen las sales de imidazolio de 1,3-dialquilo sustituidas con preferencia por las sales de acetato (pero se pueden considerar otras sales, tales como aquellas con haluro, tiocianato o aniones de carboxilato de cadena de alquilo inferior), particularmente aquellas derivadas de los cationes de imidazolio de 1,3-(alquilo inferior), donde el alquilo inferior es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (preferiblemente, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), tal como se ejemplifica por acetato de 1-etil-3-metil imidazolio y acetato de 1-butil-3-metil imidazolio.

- 10 Los aniones preferidos para formar sales con los cationes del líquido iónico pueden incluir aquellos en los que el ácido conjugado del contraión tiene una p*K*<sub>a</sub> según se mide y/o predice a ~25 °C en disolución acuosa (o según se mide en otro disolvente y se convierte a un valor acuoso, denominado como escala equivalente acuosa) de al menos 0, por ejemplo, de al menos 2,0 o de al menos 4,0. El anión de la sal de líquido iónico afecta su capacidad de actuar como agente para la captura de CO<sub>2</sub>, con aniones más básicos (tales como acetato y/o tiocianato) que potencian la quimisorción y aniones menos básicos (tales como cloruro) que son ineficaces y/o menos eficaces en potenciar la quimisorción. Un medio útil para predecir adecuadamente el valor de p*K*<sub>a</sub> del contraión puede incluir el uso de ACD/PhysChem Suite™ (un conjunto de herramientas de *software* para predecir las propiedades fisicoquímicas básicas que incluyen p*K*<sub>a</sub>), disponible de Advanced Chemistry Development, Inc., 110 Yonge Street, Toronto, Ontario, Canadá M5C 1T4. Para especificidad adicional sobre líquidos iónicos, se puede hacer referencia a las porciones relevantes de la solicitud de patente estadounidense N.º 61/381,281, presentada el 9 de septiembre de 2010 y a su solicitud no provisional correspondiente, ambas incorporadas en la presente memoria a modo de referencia.

- 15 20 25 Una vez que el medio absorbente se haya formulado con combinación amina/base y el disolvente, opcionalmente con ingredientes tales como antioxidantes, inhibidores de corrosión y similares, este se puede emplear, por ejemplo, en una unidad de absorción, como se ilustra en el dibujo de la Figura 1.

- 30 La concentración de la amina, base y disolvente (si está presente) puede variar sobre un amplio intervalo, por ejemplo, de entre un 5 a un 90 % en peso, de entre un 10 a un 90 % en peso, de entre aproximadamente un 10 a aproximadamente un 50 % en peso, o de entre aproximadamente un 10 a aproximadamente un 30 % en peso, para la combinación amina/base en disolvente. Ya que la temperatura de sorción y p*K*<sub>a</sub> de la amina y de la base fuerte puede desempeñar también un papel en el equilibrio de la reacción, la concentración óptima (o simplemente deseable) se puede determinar empíricamente al tener esto en cuenta, junto con la viscosidad del sorbente y/u otros factores.

- 35 La formación de precipitados en estos métodos se considera generalmente como indeseable, ya que, si se forman precipitados, la concentración del sorbente de amina activo en disolución disminuye y la cantidad de amina disponible para la captura de CO<sub>2</sub> disminuye consecuentemente. Por esta razón, el uso de aminas con sustituyentes electronegativos/polares puede ser potencialmente favorable.

#### Condiciones de sorción/desorción

- 40 Para los procesos de absorción de la presente memoria, la temperatura se puede encontrar típicamente en el intervalo de entre aproximadamente 20 °C a aproximadamente 90 °C, por ejemplo, de entre aproximadamente 25 °C a aproximadamente 75 °C, de entre aproximadamente 50 °C a aproximadamente 70 °C o de entre aproximadamente 50 °C a aproximadamente 90 °C, con mayor sorción lograda típicamente a temperaturas menores dentro de estos intervalos. Por lo tanto, en la mayoría de los casos, una temperatura máxima para la sorción puede ser aproximadamente 80 °C (o alternativamente aproximadamente 70 °C). Aunque se ha descubierto que algunos sistemas de bases mixtas (amina más segunda función de base) poseen la capacidad de sorber CO<sub>2</sub> eficazmente a los dos últimos intervalos de temperatura, la estabilidad de los productos de reacción doble carboxilados puede tender normalmente a favorecer la operación de la porción de sorción del ciclo a temperaturas relativamente bajas. Por consiguiente, se puede preferir el uso de temperaturas inferiores de sorción, por ejemplo, de entre aproximadamente 15 °C a aproximadamente 70 °C, de entre aproximadamente 15 °C a aproximadamente 50 °C, de entre aproximadamente 20 °C a aproximadamente 50 °C o de entre aproximadamente 20 °C a aproximadamente 30 °C.

- 55 La etapa de desorción para regenerar el medio sorbente se puede llevar a cabo isotérmicamente o casi isotérmicamente con la sorción por medio de extracción con un gas no reactivo, por ejemplo, a una temperatura no superior a 30 °C mayor que la temperatura de sorción; cuando se usa una combinación amina/base particularmente favorable, puede ser posible lograr un diferencial de temperatura de sorción/desorción no superior a 20 °C o, incluso, no superior a 10 °C. Sin embargo, típicamente, la desorción se puede favorecer por un aumento en la temperatura de la disolución con desorción más rápida con mayores diferenciales de temperatura. En situaciones donde está

- 5 presente agua en la corriente que se va a procesar, la regeneración puede necesitar realizarse a una temperatura suficiente para eliminar el agua y evitar la acumulación en el circuito de lavado. En una situación de este tipo, el CO<sub>2</sub> se puede eliminar a presiones por debajo de la presión atmosférica, pero por encima de 100 °C. Por ejemplo, la temperatura de regeneración puede estar alrededor de 90 °C, pero, para eliminar cualquier agua en el sorbente, se pueden requerir temperaturas en el intervalo de entre 100 °C a 120 °C. Aunque esto puede ser menos favorable energéticamente que la desorción a temperaturas por debajo de 100 °C, se puede comparar favorablemente a temperaturas significativamente superiores de entre 140 °C a 175 °C y superiores usadas en sistemas acuosos convencionales, donde la energía adicional requerida para la desorción ha impuesto costes de operación importantes.
- 10 Cuando estos factores se tienen en cuenta, la temperatura seleccionada para la temperatura de desorción puede ser aproximadamente 120 °C o menos, y se puede lograr la desorción de manera exitosa a temperaturas que no excedan aproximadamente 100 °C (por ejemplo, de entre aproximadamente 70 °C a aproximadamente 90 °C, de entre aproximadamente 70 °C a aproximadamente 95 °C, de entre aproximadamente 75 °C a aproximadamente 90 °C o de entre aproximadamente 75 °C a aproximadamente 95 °C), con valores inferiores (por ejemplo, de entre aproximadamente 30 °C a aproximadamente 70 °C, de entre aproximadamente 30 °C a aproximadamente 50 °C, o de entre aproximadamente 50 °C a aproximadamente 70 °C) si la sorción se lleva a cabo a baja temperatura. Debido a las diferentes estabildades de los productos monocarboxilados y dicarboxilados, puede ser posible operar la desorción en una operación de temperatura gradual con una fase inicial a una temperatura relativamente baja y una corta duración para descomponer el producto dicarboxilado y una segunda fase a una temperatura mayor para descomponer el producto monocarboxilado. De esta manera, se puede usar la operación para eliminar agua acumulada procedente del sorbente al operar la segunda fase a una temperatura por encima de 100 °C, mientras que la primera fase a la temperatura menor puede producir una corriente de efluente de CO<sub>2</sub> secante.
- 15 La extracción con un gas inerte (no reactivo) tal como nitrógeno y/o una corriente de gas natural a temperaturas a la temperatura de sorción o cercanas a esta puede ser una opción preferida por economía del proceso, por ejemplo, a una temperatura no superior a 10, 20 o 30 °C por encima de la temperatura de sorción. Otra opción puede ser desorber el CO<sub>2</sub> con CO<sub>2</sub> sustancialmente puro (aislado previamente) a ~1 atm (presión parcial de ~100 kPa) o superior a temperaturas relativamente altas, típicamente al menos 100 °C o al menos 120 °C. El agua eliminada de la disolución de amina/base a temperaturas de sorción por encima de 100 °C se puede separar de manera separada del CO<sub>2</sub> en una etapa de separación descendente adicional, por ejemplo, por medio de operación de oscilación de temperatura, preferiblemente, a una temperatura elevada por encima de la ambiente. Se pueden usar sistemas graduales de intercambiador de calor con separadores donde el agua se puede eliminar primero, seguida por el CO<sub>2</sub> como corriente de gas presurizado como alternativa. Por consiguiente, se puede conseguir la captura selectiva de CO<sub>2</sub> de corrientes que contienen CO<sub>2</sub> húmedo tales como gas de combustión o gas natural húmedo.
- 20 La presión de desorción se puede encontrar en el intervalo de entre aproximadamente 0,1 barg (aproximadamente 10 kPag) a aproximadamente 20 barg (aproximadamente 2 MPag), por ejemplo, de entre aproximadamente 0,1 barg (aproximadamente 10 kPag) a aproximadamente 10 barg (aproximadamente 1 MPag). La presión parcial del dióxido de carbono en la mezcla de gases puede variar según la composición de gases y/o la presión de la operación, pero, típicamente, puede ser de entre aproximadamente 0,1 barg (aproximadamente 10 kPag) a aproximadamente 20 barg (aproximadamente 2 MPag), por ejemplo, de entre aproximadamente 0,1 barg (aproximadamente 10 kPag) a aproximadamente 10 bar (aproximadamente 1 MPag). La mezcla de gases se puede poner en contacto a contracorriente o de manera concurrente con el material absorbente a una velocidad espacial de gas por hora (GHSV) de entre aproximadamente 50 (TPE)/hora a aproximadamente 50.000 (TPE)/hora.
- 25 En general, la presión baja del gas de combustión puede representar una limitación importante para la recuperación de CO<sub>2</sub>, ya que el CO<sub>2</sub> se puede absorber mucho más fácilmente a presiones mayores, pero el coste de la compresión puede ser relativamente alto y puede tender a no verse favorecido con los presentes sistemas de sorción con sus altas capacidades de sorción. Es poco probable que la presión, cuando se trata gas de combustión que entra desde la fuente de combustión a una presión baja, exceda aproximadamente 1 medida de atmósfera (~100 kPag) a menos que se utilice un medio separado para aumentar la presión. La recuperación y procesamiento de gas natural es comúnmente a una presión mucho mayor y puede entrar al proceso de tratamiento a una presión típicamente en el intervalo de entre 1 atm (~100 kPag) a aproximadamente 90 atm (~9,1 MPag), con el valor real seleccionado que es dependiente de las especificaciones de los conductos y/o del grado al que se desea que se elimine la recompresión después del tratamiento, por ejemplo. En la presente memoria, todas las referencias a valores de presión en unidades de bares son en presiones absolutas a menos que se especifique lo contrario.
- 30 Se debe apreciar que se puede usar equipo convencional, por completo o en parte, para realizar las diversas funciones de los procesos/etapas de extracción con aminas no acuosos descritos en la presente memoria, tales como monitorización y/o regulación automática del flujo de gases, por ejemplo, para permitir el control de procesos completamente automatizados/continuos de una manera eficaz.

El sistema de sorbente descrito en la presente memoria no se limita necesariamente a la eliminación de CO<sub>2</sub>, pero, en vista de la química del sistema, puede ser capaz de eliminar H<sub>2</sub>S y/u otros gases ácidos tales como aquellos encontrados típicamente en gas de combustión y/o gas natural de boca de pozo.

### Ejemplos

#### 5 Ejemplo 1. Captación de CO<sub>2</sub> doble carboxilativa con sistema de sorbente APN/TMG

Se preparó aproximadamente un 22,3 % en peso de disolución de una mezcla ~1:1 molar de 3-aminopropionitrilo (APN, pK<sub>a</sub> ~7,7) y 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG) en d<sub>6</sub>-DMSO en un tubo de RMN de ~10 mm a medida con una tapa de plástico y un tubo de inmersión capilar. El tubo de RMN se colocó dentro de un espectrómetro de RMN Bruker Advance 400 MHz de calibre ancho de ~10 mm con una sonda BBO. Se burbujeó CO<sub>2</sub> (~1 atm o presión parcial de ~100 kPa, a un flujo de ~5 cc/min, medido por medio de un controlador de flujo Brooks 5896) a través de la disolución a temperatura ambiente (~20-25 °C) durante aproximadamente 3 horas (hasta que no se observó más captación de CO<sub>2</sub>). Los espectros iniciales de los materiales de partida parecieron cambiar tras adición de CO<sub>2</sub>, como se muestra en la Figura 2. Los picos de <sup>13</sup>C se formaron a ~161,45 ppm (monocarbamato) para los primeros productos observados (típicamente solapados o casi solapados con resonancia de guanidinio C=N) y ~157,04 ppm (dicarbamato) en un relación de ~67:33 (determinada por la integración de los picos a ~161,45 ppm y ~157,04 ppm sobre un clúster de C=N de APN a ~120 ppm). Los picos restantes de la estructura de aminopropionitrilo parecieron también dividirse y cambiar en proporción a los dos productos. Se cree que el pico <sup>1</sup>H RMN a ~18,4 ppm refleja el producto de dicarboxilación, mientras que los picos amplios sobre aproximadamente 5 ppm se atribuyeron a especies de N-H cuaternario. Se calculó que aproximadamente un 67 % en mol de los aminopropionitrilos eran monocarboxilados, mientras que se calculó que un ~33 % en mol eran dicarboxilados (carga total de CO<sub>2</sub> por aminopropionitrilo ~133 %; la carga total de CO<sub>2</sub> por guanidina fue un ~133 % también, debido a una relación molar ~1:1 entra la amina y la base). Por el contrario, una disolución similar que comprendía solo un ~15 % en peso de APN en d<sub>6</sub>-DMSO (sin base fuerte TMG) produjo una carga de un ~86 % en mol de especies monocarboxiladas bajo condiciones similares.

Después de la desorción a ~30 °C con una purga de N<sub>2</sub> durante ~10 horas a través de la disolución, se observó que el pico de <sup>13</sup>C a ~157,04 ppm y el pico de <sup>1</sup>H a ~18,4 ppm desaparecieron. Al mismo tiempo, el pico de <sup>13</sup>C de monocarboxilados a ~161,55 ppm mostró una carga de CO<sub>2</sub> mayor (~89 % en mol), lo que indica descomposición de dicarboxilados en especies de monocarboxilados tras desorción a temperatura ambiente. No se observó tampoco que la configuración dicarboxilada fuera estable a temperaturas mayores. Con una purga de CO<sub>2</sub> a través de la disolución a temperatura elevada, la carga total de CO<sub>2</sub> por aminopropionitrilo fue ~112 % a ~50 °C, ~96,2 % a ~70 °C y ~92,7 % a ~90 °C. Los productos monocarboxilados parecían permanecer estables a estas condiciones.

#### 30 Ejemplo 2. Captación de CO<sub>2</sub> doble carboxilativa con sistema de sorbente de 2-etoxietilamina/TMG

Una procedimiento similar al Ejemplo 1 se llevó a cabo usando una mezcla ~1:1 de 2-etoxietilamina (pK<sub>a</sub> predicha ~8,92) y 1,1,3,3-tetrametilguanidina en d<sub>6</sub>-DMSO. Los espectros de RMN se muestran en la Figura 3. Los picos de <sup>13</sup>C se formaron a ~161,89 ppm (monocarbamato) para los primeros productos observados y a ~157,74 ppm (dicarbamato). Según la integración de los picos de los espectros de <sup>13</sup>C RMN a ~70,28 ppm (cadena principal - OCH<sub>2</sub> de las especies monocarboxiladas) y a ~68,17 ppm (cadena principal - OCH<sub>2</sub> - de las especies dicarboxiladas), se calculó que un ~53 % en mol de las etoxietilaminas eran monocarboxiladas, mientras que se calculó que un ~47 % en mol eran dicarboxiladas (carga total de CO<sub>2</sub> por etoxietilamina ~147 %; carga total de CO<sub>2</sub> por guanidina ~147 %). El pico de <sup>1</sup>H RMN a ~18,56 ppm se atribuyó al producto de dicarboxilación. Por el contrario, una disolución similar que comprendía solo un ~15 % en peso de 2-etoxietilamina en d<sub>6</sub>-DMSO (sin una base separada) produjo una carga de un ~81 % en mol de especies monocarboxiladas bajo condiciones similares.

Se llevó a cabo un procedimiento similar usando una relación molar de ~1:2,2 de 2-etoxietilamina/tetrametilguanidina. Aproximadamente un 29 % en mol de las etoxietilaminas eran monocarboxiladas, mientras que un ~71 % en mol eran dicarboxiladas (carga total de CO<sub>2</sub> por etoxietilamina ~171 %; carga total de CO<sub>2</sub> por guanidina ~78 %).

#### 45 Ejemplo 3. Captación de CO<sub>2</sub> doble carboxilativa con sistema de sorbente de 2,2'-oxibis(etilamina)/TMG

Se llevó a cabo un procedimiento similar al Ejemplo 1 usando un ~30 % en peso de mezcla ~1:2 de 2,2'-oxibis(etilamina) (pK<sub>a</sub> predicha ~9,07, también denominada 1,5-diamino-3-oxapentano) y 1,1,3,3-tetrametilguanidina en d<sub>6</sub>-DMSO (esto da lugar a una relación ~1:1 de grupos amina primarios a guanidinas, debido a la difuncionalidad de la amina). Los espectros de RMN se muestran en la Figura 4. Se observó división adicional de los picos de <sup>13</sup>C RMN en comparación con los Ejemplos 1-2, debido a la posibilidad de productos asimétricos en los dos sitios de amina en oxibis(etilamina). Según la integración de los picos de los espectros a ~77,6 ppm (cadena principal - OCH<sub>2</sub> - de las especies monocarboxiladas) y a ~68,5 ppm (cadena principal - OCH<sub>2</sub> - de las especies dicarboxiladas), se calculó que un ~58 % en mol de los sitios de amina eran monocarboxilados, mientras que se

calculó que un ~42 % en mol eran dicarboxilados (carga total de CO<sub>2</sub> por sitio de amina de oxibis(etilamina) ~142 %; 284 % por molécula, la carga total de CO<sub>2</sub> por guanidina fue ~142 %).

5 Por el contrario, una disolución similar que comprendía solo un ~9,9 % en peso de oxibis(etilamina) en d<sub>6</sub>-DMSO (sin base añadida) produjo una carga de un ~73 % en mol de especies monocarboxiladas por sitio de amina bajo condiciones similares. Parecieron aglomerarse concentraciones mayores de la oxibis(etilamina) en DMSO después de reacción con CO<sub>2</sub>, lo que sugirió fuertes interacciones intermoleculares entre productos de reacción de la molécula difuncional de oxibis(etilamina).

10 Se llevó a cabo un procedimiento similar usando un ~24 % en peso de relación molar ~1:3,2 de oxibis(etilamina)/tetrametilguanidina (relación ~1:1,6 de grupos amina primarios a guanidinas) en DMSO-d<sub>6</sub> (no se muestran los espectros). Se calculó que aproximadamente un 34 % en mol de los sitios de amina en oxibis(etilamina) eran monocarboxilados, mientras que se calculó que un ~66 % en mol eran dicarboxilados (carga total de CO<sub>2</sub> por oxibis(etilamina) ~166 %; ~332 % por molécula; carga total de CO<sub>2</sub> por pares de guanidina ~103 %).

15 Se llevó a cabo otro procedimiento similar usando un ~30 % en peso de relación molar ~1:4,6 de oxibis(etilamina)/tetrametilguanidina (relación ~1:2,3 de grupos amina primarios a guanidinas) en DMSO-d<sub>6</sub>. Se observaron primero los productos de monocarboxilación, seguido de la formación posterior de especies dicarboxiladas. Se calculó que aproximadamente un 33 % en mol de los sitios de amina en oxibis(etilamina) eran monocarboxilados, mientras que un ~67 % en mol eran dicarboxilados (carga total de CO<sub>2</sub> por oxibis(etilamina) ~167%; ~334% por molécula; carga total de CO<sub>2</sub> por pares de guanidina ~73%). Después de la desorción a ~30 °C con purga de N<sub>2</sub> a través de la disolución durante ~5 horas, se observó que las especies dicarboxiladas desaparecieron. Las especies dicarboxiladas parecieron no ser estables y parecieron descomponerse por completo a monocarboxilatos (~99 % en mol) tras desorción a temperatura ambiente.

20

Los resultados de los Ejemplos 1-3 se muestran en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1. Resultados de los Ejemplos 1-3

Amina (pKa)	Base nucleofílica (pKa)	$\Delta pK_a$	Relación molar	% en mol Mono:D i*	% en mol captación de CO <sub>2</sub> por 1 <sup>a</sup> amina (por base)
3-aminopropionitrilo (~7,7) NC-CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	1,1,3,3-TMG (~15,2)	~7,5	~1:1	~67:33	~133 (~133)
2-etoxietilamina (~8,92) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub>	1,1,3,3-TMG (~15,2)	~6,28	~1:1	~53:47	~147 (~147)
2-etoxietilamina (~8,92)	1,1,3,3-TMG (~15,2)	~6,28	~1:2,2	~29:71	~171 (~78)
2,2'-oxibis(etilamina) (~9,07) H <sub>2</sub> N-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub>	1,1,3,3-TMG (~15,2)	~6,13	~1:1 <sup>#</sup>	~58:42 <sup>#</sup>	~142 (~142) <sup>#</sup>
2,2'-oxibis(etilamina) (~9,07)	1,1,3,3-TMG (~15,2)	~6,13	~1:1,6 <sup>#</sup>	~34:66 <sup>#</sup>	~166 (~103) <sup>#</sup>
2,2'-oxibis(etilamina) (~9,07)	1,1,3,3-TMG (~15,2)	~6,13	~1:2,3 <sup>#</sup>	~33:67 <sup>#</sup>	~167 (~73) <sup>#</sup>

1,1,3,3-TMG = 1,1,3,3-tetrametilguanidina

\* Producto de monocarboxilación (monocarbamato/ácido carbámico) o de dicarboxilación (dicarbamato/ácido carbámico) formado. Los productos de dicarboxilación se contaron como un mol, por ejemplo, un dicarboxilato por una amina. La columna más a la derecha cuenta los moles de CO<sub>2</sub> por mol de amina o base, en función de los números en las tres columnas a la izquierda.

# Por sitio de amina en oxibis(etilamina); las relaciones generales de oxibis(etilamina)TMG son ~1:2, ~1:3,2 y ~1:4,6, respectivamente.

**Ejemplo 4. Equilibrio vapor-líquido de EEA/TMG y CO<sub>2</sub> en d<sub>6</sub>-DMSO**

- 5 Se calentó una disolución de aproximadamente un 96,5 % en peso de mezcla ~1:1 molar de etoxietilamina (EEA) y tetrametilguanidina (TMG) en d<sub>6</sub>-DMSO a ~45 °C y, a continuación, se trató con un flujo continuo de ~1 % en volumen de CO<sub>2</sub> en N<sub>2</sub> a ~1 atm (~100 kPag), como se describe en el Procedimiento General. Después, la disolución se trató con un ~10 % en volumen de CO<sub>2</sub> en N<sub>2</sub> a ~1 atm (~100 kPag) y, a continuación, finalmente un ~100 % en volumen de CO<sub>2</sub> a ~1 atm (~100 kPag). Se calculó que la carga de equilibrio de CO<sub>2</sub> por amina en estas condiciones era ~108,0, ~114,6 y ~126,7 % en mol, respectivamente, (o ~22,5, ~23,8 y ~26,3 % en peso de disolución) y se representó un equilibrio vapor-líquido de EEA/TMG/CO<sub>2</sub> a ~10 mbar (~1 kPa), ~100 mbar (~10 kPa) y 1 bar (~100 kPa) de CO<sub>2</sub> a ~45 °C.
- 10 El mismo procedimiento se llevó a cabo con una mezcla fresca ~1:1 molar de EEA y TMG en disolución de DMSO-d<sub>6</sub> a ~65 °C y ~90 °C. Los resultados de monitorización mostrados en la Figura 5 indicaron no solo una gran capacidad de captación de CO<sub>2</sub> (~23,8 % en peso de disolución) en condiciones de absorbedor (~45 °C, ~10 % en volumen de CO<sub>2</sub>) sino también una carga de CO<sub>2</sub> relativamente alta a una fugacidad de CO<sub>2</sub> relativamente baja (~22,5 % en peso a ~45 °C, ~1 % en volumen de CO<sub>2</sub>). Estos resultados parecieron confirmar que las aminas primarias (tales como EEA) en disolución con base fuerte (tal como TMG u otras guanidinas y amidinas) pueden capturar eficazmente más de un ~90 % de CO<sub>2</sub> procedente de gas de combustión con gran capacidad. En función de una carga alta de CO<sub>2</sub> a ~65 °C y ~90 °C (Figura 5), las disoluciones de este tipo se pueden usar por consiguiente para captura de CO<sub>2</sub> a temperaturas elevadas (>~60 °C), lo que puede disminuir de manera ventajosa el equipo físico y el coste correspondientes del enfriamiento del gas de combustión.

20

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso cíclico para separar CO<sub>2</sub> de una corriente de gas, dicho proceso comprende:
- (i) someter a la corriente de gas a una etapa de deshumidificación;
- 5 (ii) poner en contacto la corriente de gas deshumidificada con un absorbente, dicho absorbente comprende un sorbente de CO<sub>2</sub> de amina nucleofílica primaria y una base no nucleofílica que tiene una pKa, según se mide a 25 °C en disolución acuosa, mayor que la de la amina, según se mide a 25 °C en disolución acuosa, en un disolvente líquido polar, no acuoso, aprótico, para formar un producto de reacción por medio de dicarboxilación de al menos parte de la amina primaria, de modo que sorba CO<sub>2</sub>, la amina nucleofílica primaria tiene la capacidad de reaccionar directamente con el CO<sub>2</sub> en la corriente de gas mientras la base no nucleofílica actúa como promotor para la  
10 reacción entre el CO<sub>2</sub> y la amina nucleofílica primaria para formar un producto de reacción de carbamato de amonio mixto en el que los restos de ambas bases están presentes; y
- (iii) tratar el absorbente que contiene el CO<sub>2</sub> sorbido bajo condiciones suficientes para provocar la desorción de al menos una porción del CO<sub>2</sub>.
- 15 2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el absorbente comprende un sorbente de CO<sub>2</sub> de amina alifática primaria y el CO<sub>2</sub> se sorbe por medio de quimisorción en la amina en una relación de CO<sub>2</sub>:amina (molar, CO<sub>2</sub> por grupo amina de la amina primaria) de al menos 1:1, y en donde dicho tratamiento de la etapa (iii) comprende:
- (a) pasar el absorbente líquido que contiene el CO<sub>2</sub> sorbido a una zona de desorción para liberar CO<sub>2</sub> del líquido absorbente que contiene CO<sub>2</sub> y regenerar el líquido absorbente al tratar el absorbente que contiene el CO<sub>2</sub> sorbido bajo condiciones suficientes para provocar la desorción de al menos una porción del CO<sub>2</sub>; y
- 20 (b) devolver el líquido absorbente a partir del que el CO<sub>2</sub> se ha liberado a la zona de desorción.
3. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la amina primaria tiene una pKa, según se mide a 25 °C en disolución acuosa, no superior a aproximadamente 10, por ejemplo, de entre 8 a aproximadamente 10 o no superior a 9, y/o comprende 2-etoxietilamina, 2-*n*-propoxietilamina, 1,5-diamino-3-oxapentano, 3-aminopropionitrilo, 2,2'-oxibis(etilamina) aminoacetónitrilo y/o hidroxietiltilenodiamina.
- 25 4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la base no nucleofílica comprende una amina, una imina, una amidina y/o una guanidina tal como tetrametilguanidina y/o tiene una pKa, según se mide a 25 °C en disolución acuosa, de al menos 10, por ejemplo, al menos 13.
5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la corriente de gas está en contacto con el absorbente a una temperatura de entre ambiente a 70 °C, por ejemplo, de entre 20 °C a 50 °C.
- 30 6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el CO<sub>2</sub> se desorbe del absorbente que contiene el CO<sub>2</sub> sorbido a una temperatura no superior a 90 °C, por ejemplo, no superior a 70 °C o de entre 50 °C a 70 °C, para provocar la desorción de al menos una porción del CO<sub>2</sub> sorbido.
7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el CO<sub>2</sub> se sorbe por medio de quimisorción en la amina a una relación molar de CO<sub>2</sub>:amina (CO<sub>2</sub> por grupo amina de la amina primaria) por encima de 1:1.  
35
8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde el disolvente es tolueno, sulfolano (tetrametileno sulfona), dimetilsulfóxido (DMSO); o se selecciona de entre acetonitrilo, dimetilformamida (DMF), tetrahidrofurano (THF), metiletilcetona (MEC), acetato de etilo, acetato de amilo y 1,2-diclorobenceno (ODCB) y combinaciones de los mismos.
- 40 9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde el disolvente es tolueno, sulfolano (tetrametileno sulfona) o dimetilsulfóxido (DMSO).

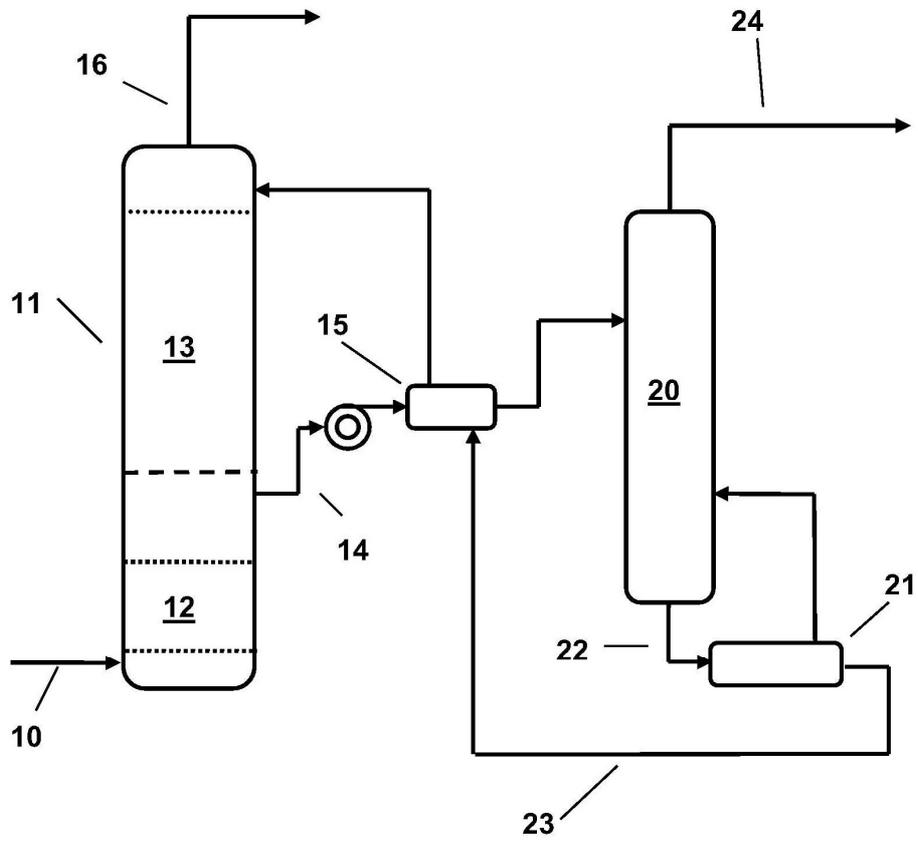


Figura 1

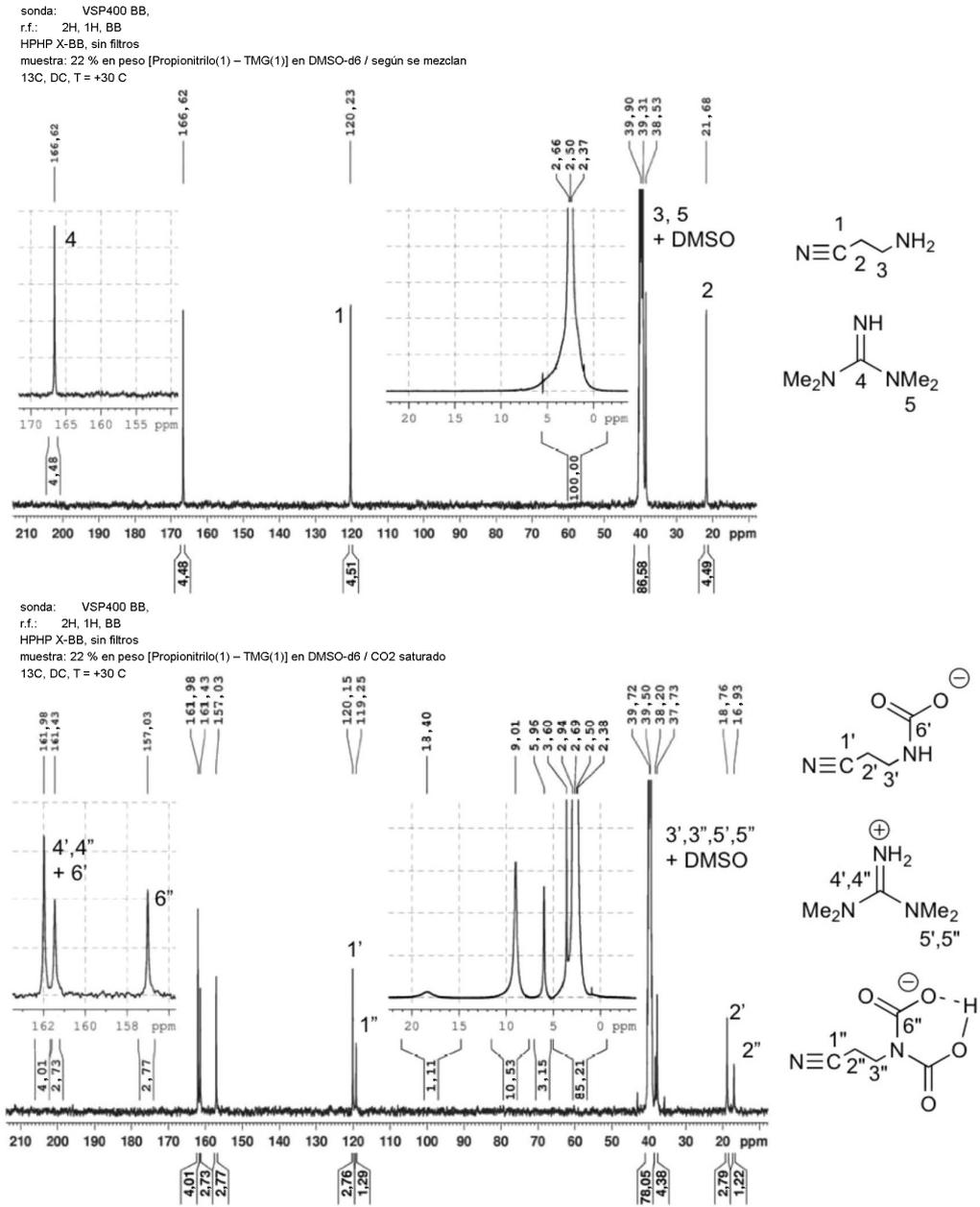
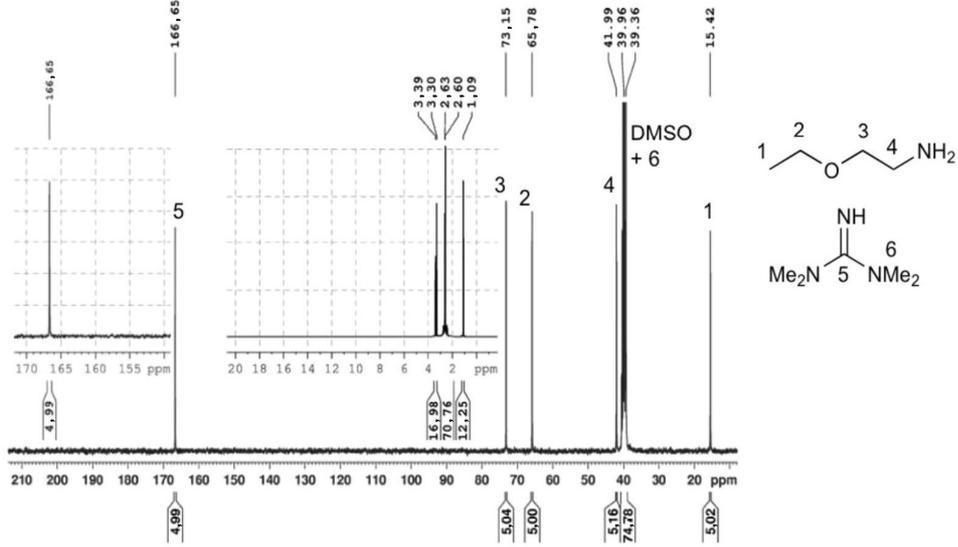


Figura 2

Los espectros de <sup>13</sup>C RMN antes (parte superior) y después (parte inferior) de la carboxilación de ~1:1 aminopropionitrilo:tetrametilguanidina

Muestra: 30 % en peso [1'-Monoamina(1) – TMG(1)] en DMSO-d6  
según se mezclan  
13C, DC, T = +24 C



Muestra: 30 % en peso [1'-Monoamina(1) – TMG(1)] en DMSO-d6  
flujo de CO2 durante 1.5 horas  
13C, DC, T = +24 C

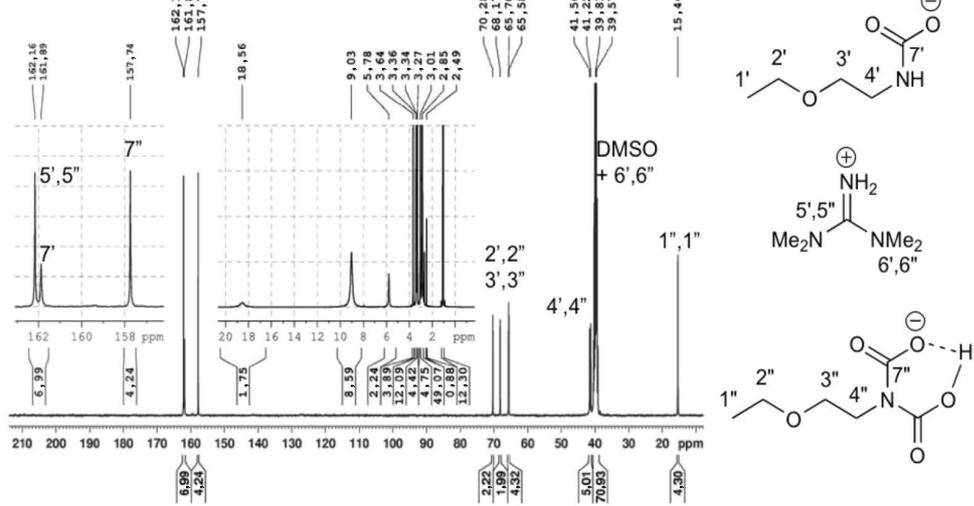


Figura 3

Los espectros de  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$  RMN antes (parte superior) y después (parte inferior) de la carboxilación de ~1:1 etoxiamina:tetrametilguanidina

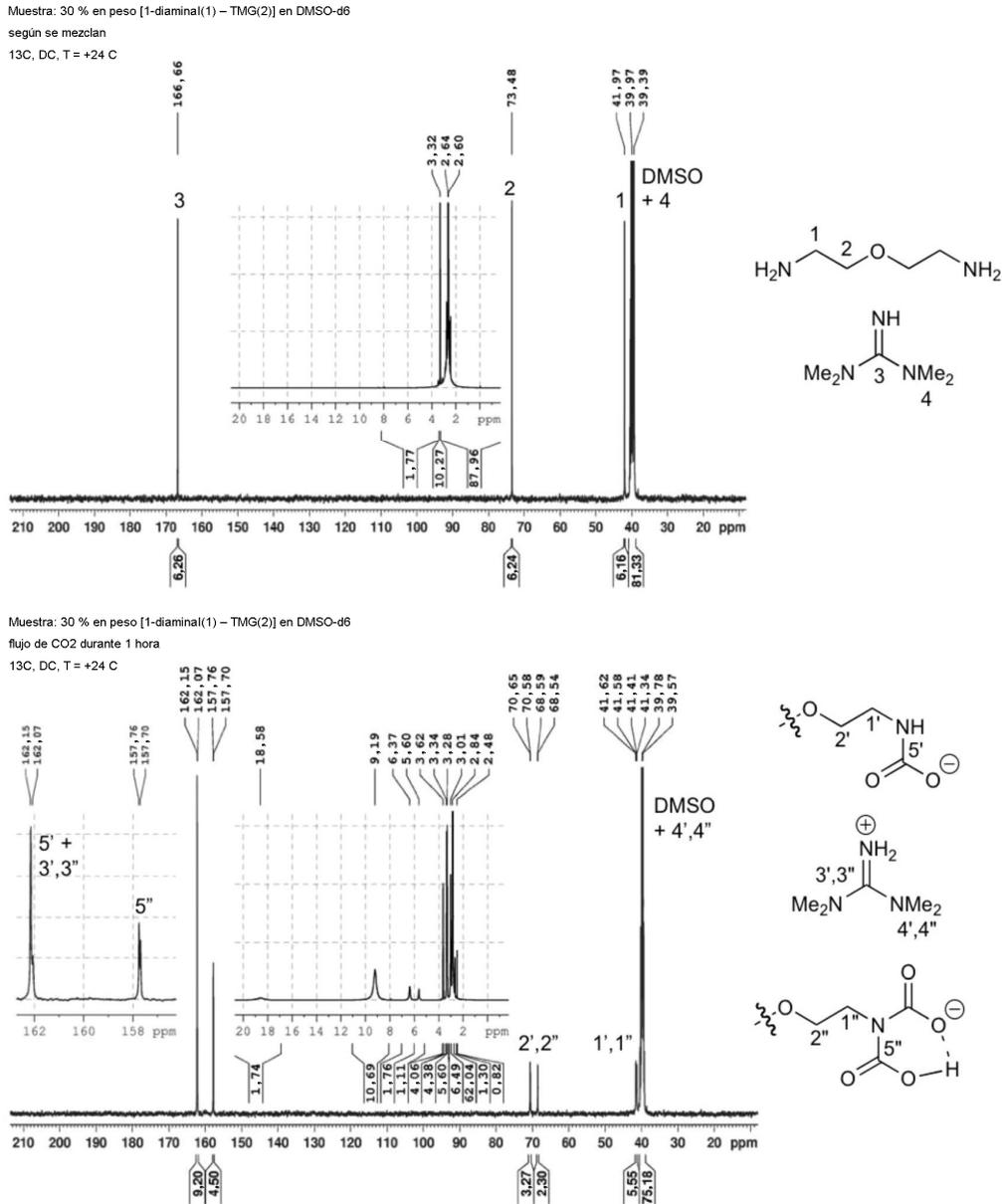
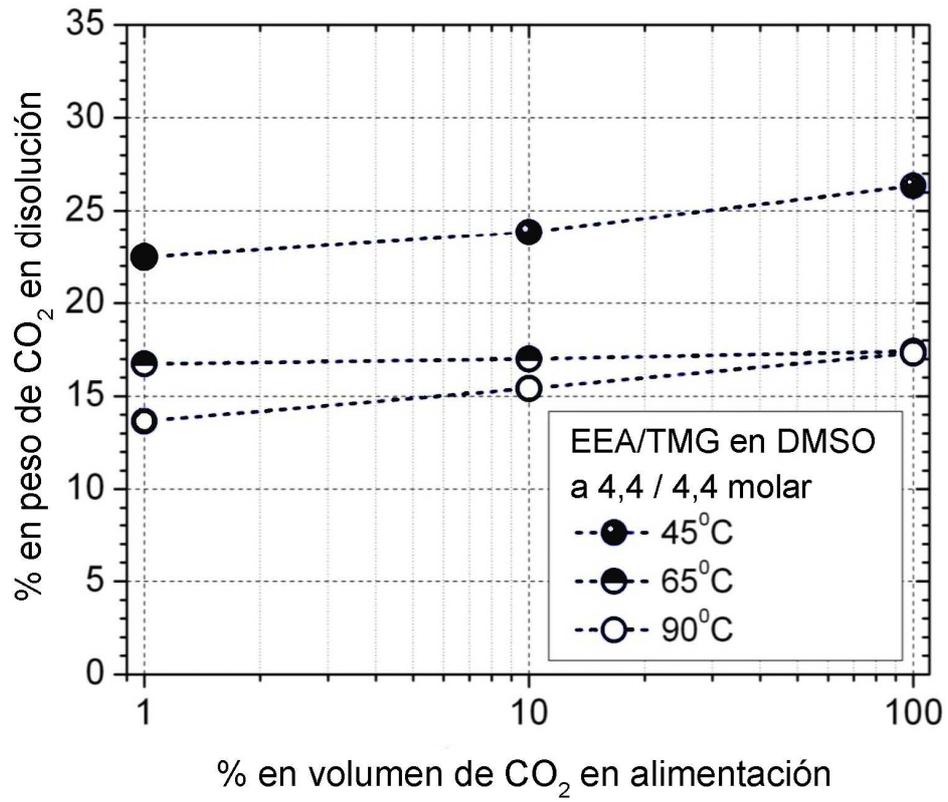


Figura 4

Los espectros de <sup>13</sup>C/<sup>1</sup>H RMN antes (parte superior) y después (parte inferior) de la carboxilación de ~1:2 oxibis(etilamina):tetrametilguanidina



**Figura 5**

**Equilibrio vapor-líquido de EEA/TMG con CO<sub>2</sub> (Ejemplo 4)**