

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 808 332**

51 Int. Cl.:

**B01D 53/62** (2006.01)

**B01D 53/84** (2006.01)

**C12N 9/88** (2006.01)

**B01D 53/14** (2006.01)

**C12F 3/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.10.2011 PCT/CA2011/001210**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.05.2012 WO12055035**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2011 E 11835402 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020 EP 2632570**

54 Título: **Procedimientos de desorción de CO<sub>2</sub> potenciados enzimáticamente**

30 Prioridad:

**29.10.2010 US 344869 P**

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

**26.02.2021**

73 Titular/es:

**SAIPEM S.P.A. (100.0%)  
Via Martiri di Cefalonia, 67  
20097 San Donato Milanese (MI), IT**

72 Inventor/es:

**PENDERS, NATHALIE J.M.C;  
DERKS, PETER, W.J.;  
VERSTEEG, GEERT, F. y  
FRADETTE, SYLVIE**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

ES 2 808 332 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

Procedimientos de desorción de CO<sub>2</sub> potenciados enzimáticamente

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere en general al campo de procedimientos de desorción de CO<sub>2</sub> potenciados enzimáticamente, y más particularmente a procedimientos de desorción de CO<sub>2</sub> potenciados por anhidrasa carbónica.

10

**Antecedentes**

Las advertencias cada vez más graves de los peligros del cambio climático por parte de la comunidad científica mundial, combinadas con una mayor conciencia pública y preocupación por el tema, han provocado un mayor impulso hacia la regulación global destinada a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) producidas por el hombre, lo más notablemente dióxido de carbono. En última instancia, un recorte significativo en las emisiones de CO<sub>2</sub> en América del Norte y globales requerirá reducciones del sector de producción de electricidad, la mayor fuente individual de CO<sub>2</sub> en todo el mundo. Según el programa de GEI de la Agencia Internacional de Energía (AIE), a partir de 2006 había cerca de 5.000 plantas de energía de combustibles fósiles en todo el mundo que generaban casi 11 mil millones de toneladas de CO<sub>2</sub>, lo que representa casi el 40% de las emisiones de CO<sub>2</sub> antropogénicas globales totales. De estas emisiones del sector de generación de energía, el 61% procedía de plantas de combustión de carbón. Aunque la agenda a largo plazo recomendada por los gobiernos es el reemplazo de la generación de combustibles fósiles por energías renovables, la creciente demanda de energía, combinada con la enorme dependencia de la generación fósil a corto y mediano plazo, dicta que esta base fósil permanezca operativa. Por tanto, para implementar un sistema eficaz de reducción de GEI, se requerirá que las emisiones de CO<sub>2</sub> generadas por este sector se mitiguen, proporcionando la captura y el almacenamiento de carbono (CCS) una de las soluciones mejor conocidas.

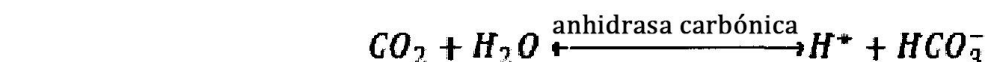
El proceso de CCS elimina el CO<sub>2</sub> de un gas de combustión que contiene CO<sub>2</sub> y permite la producción de una corriente de gas CO<sub>2</sub> altamente concentrado que se comprime y transporta a un sitio de secuestro. Este sitio puede ser un yacimiento petrolífero agotado o un acuífero salino. El secuestro en el océano y la carbonatación de minerales son dos formas alternativas de secuestro que se encuentran en fase de investigación. El CO<sub>2</sub> capturado también puede usarse para lograr una recuperación de petróleo potenciada, inyección en invernaderos, reacciones químicas y producción, y otras aplicaciones útiles.

35

Las tecnologías actuales para la captura de CO<sub>2</sub> se basan principalmente en el uso de disoluciones que circulan a través de dos unidades principales distintas: una torre de absorción acoplada a una torre de desorción (o separación).

Una barrera muy significativa para la adopción de la tecnología de captura de carbono a gran escala es el coste de captura. La captura de CO<sub>2</sub> convencional con la tecnología disponible, basada principalmente en el uso de monetanolamina (MEA), es un proceso intensivo en energía que implica calentar el disolvente hasta una alta temperatura para separar el CO<sub>2</sub> (y regenerar el disolvente) para su secuestro subterráneo. El uso de MEA implica un coste de captura asociado de aproximadamente 60 dólares estadounidenses por tonelada de CO<sub>2</sub> (IPCC), lo que representa aproximadamente el 80% del coste total de la captura y el secuestro de carbono (CCS), siendo el 20% restante atribuible a la compresión, canalización, almacenamiento y monitorización del CO<sub>2</sub>. Este gran coste para la porción de captura ha hecho, hasta el momento, que la CCS sea inviable a gran escala; basándose en datos del IPCC, por ejemplo, para una central eléctrica de carbón pulverizado de 700 megavatios (MW) que produce 4 millones de toneladas métricas de CO<sub>2</sub> al año, el coste de capital del equipo de captura de CO<sub>2</sub> basado en MEA en una base actualizada sería de casi 800 millones de dólares y el coste operativo anual y la penalización energética de la planta sería de casi 240 millones de dólares. Como tal, existe la necesidad de reducir los costes del procedimiento y desarrollar enfoques nuevos e innovadores para el problema.

Con el fin de ayudar a abordar los altos costes asociados con los sistemas de CCS tradicionales, se han usado biocatalizadores para aplicaciones de absorción de CO<sub>2</sub>. Por ejemplo, la transformación de CO<sub>2</sub> puede catalizarse por la enzima anhidrasa carbónica tal como sigue:



60

Aunque se conocen biocatalizadores y se han usado para la absorción de CO<sub>2</sub> en una disolución, los métodos de desorción catalizada, que pueden proporcionar el potencial de eficacia adicional y mejoras de costes, no se han estudiado mucho.

65 Existe la necesidad de una tecnología que supere algunos de estos problemas y desafíos de las tecnologías de

captura de CO<sub>2</sub>.

### Sumario de la invención

5 La presente invención responde a la necesidad anterior proporcionando un procedimiento de desorción de CO<sub>2</sub> potenciado por anhidrasa carbónica.

10 Por consiguiente, se proporciona un procedimiento de desorción catalizado enzimáticamente para liberar gas CO<sub>2</sub> de una disolución rica en iones que contiene iones de bicarbonato según la reivindicación 1, comprendiendo el procedimiento: proporcionar anhidrasa carbónica en la disolución rica en iones de manera que en una unidad de desorción se permite que la anhidrasa carbónica fluya con la disolución rica en iones al tiempo que se promueve la conversión de los iones de bicarbonato en gas CO<sub>2</sub> y se genera una disolución agotada en iones; y liberar el gas CO<sub>2</sub> y la disolución agotada en iones de la unidad de desorción.

15 En un aspecto opcional del procedimiento, una concentración de anhidrasa carbónica en la disolución rica en iones se controla añadiendo una cantidad de la anhidrasa carbónica antes de alimentar la disolución rica en iones a la unidad de desorción.

20 En otro aspecto opcional del procedimiento, la conversión de los iones de bicarbonato en gas CO<sub>2</sub> se realiza con el fin de promover la formación de burbujas de CO<sub>2</sub> dentro de la disolución rica en iones.

En otro aspecto opcional del procedimiento, la unidad de desorción comprende una pluralidad de unidades de desorción dispuestas en serie o en paralelo.

25 El procedimiento también incluye controlar una concentración inicial de los iones de bicarbonato en la disolución rica en iones por debajo de un umbral de desnaturalización predeterminado para evitar la desnaturalización de la anhidrasa carbónica en la unidad de desorción.

30 El procedimiento también incluye controlar la temperatura de la disolución rica en iones por debajo de un umbral de temperatura de desnaturalización enzimática predeterminado para evitar la desnaturalización de la anhidrasa carbónica en la unidad de desorción.

35 En otro aspecto opcional del procedimiento, el procedimiento también incluye gestionar una concentración inicial de los iones de bicarbonato en la disolución rica en iones y la temperatura de la disolución rica en iones, en la unidad de desorción, para proporcionar reología que promueve la formación de burbujas de CO<sub>2</sub> y se liberan de la disolución rica en iones.

40 En otro aspecto opcional del procedimiento, el procedimiento también incluye la disolución rica en iones en forma de una suspensión y comprende precipitados dispersos.

En otro aspecto opcional del procedimiento, el procedimiento también incluye promover la disolución de los precipitados dispersos durante la conversión enzimática de los iones de bicarbonato en gas CO<sub>2</sub>, formando de ese modo iones de bicarbonato adicionales para la conversión enzimática en gas CO<sub>2</sub>.

45 En otro aspecto opcional del procedimiento, el procedimiento también incluye gestionar la concentración de la anhidrasa carbónica en la unidad de desorción según la concentración de iones de bicarbonato y la temperatura de la disolución rica en iones, con el fin de maximizar la velocidad de desorción.

50 En otro aspecto opcional del procedimiento, la anhidrasa carbónica se proporciona libre en disolución, inmovilizada sobre la superficie de partículas sólidas o porosas, inmovilizada dentro de partículas porosas, atrapada mediante partículas, en forma de agregados enzimáticos reticulados (CLEA) o en forma de cristales enzimáticos reticulados (CLEC), partículas magnéticas o una combinación de los mismos.

55 En otro aspecto opcional del procedimiento, la anhidrasa carbónica se proporciona asociada con partículas, teniendo las partículas un tamaño y una densidad adecuados para poder mezclarse dentro de la disolución rica en iones mediante la formación de burbujas de CO<sub>2</sub>.

60 Según la invención, la disolución rica en iones comprende al menos un compuesto seleccionado de los siguientes: aminas primarias, secundarias y/o terciarias; alcanolaminas primarias, secundarias y/o terciarias; aminoácidos primarios, secundarios y/o terciarios; y/o carbonatos;

65 Según la invención, la disolución rica en iones comprende al menos un compuesto seleccionado de los siguientes: piperidina, piperazina, derivados de piperidina o piperazina que están sustituidos con al menos un grupo alcanol, monoetanolamina (MEA), 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), 2-(2-aminoetilamino)etanol (AEE), 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol (TRIS), N-metildietanolamina (MDEA), dimetilmonoetanolamina (DMMEA), dietilmonoetanolamina (DEMEA), triisopropanolamina (TIPA), trietanolamina, dialquil éter de polialquilenglicoles,

dialquil éter o dimetil éter de polietilenglicol, aminoácidos que comprenden glicina, prolina, arginina, histidina, lisina, ácido aspártico, ácido glutámico, metionina, serina, treonina, glutamina, cisteína, asparagina, valina, leucina, isoleucina, alanina, valina, tirosina, triptófano, fenilalanina, y derivados tales como taurina, N-ciclohexil-1,3-propanodiamina, N-butilglicina secundaria, N-metil-N-butilglicina secundaria, dietilglicina, dimetilglicina, sarcosina, metiltaurina, ácido metil- $\alpha$ -aminopropiónico, N-( $\beta$ -etoxi)taurina, N-( $\beta$ -aminoetil)taurina, N-metilalanina, ácido 6-aminohexanoico y sales de potasio o sodio de los aminoácidos, o una mezcla de los mismos.

En otro aspecto opcional del procedimiento, la disolución de absorción comprende un carbonato, tal como carbonato de potasio, carbonato de sodio, carbonato de amonio, o mezclas de los mismos.

En otro aspecto opcional del procedimiento, la disolución de absorción consiste en una mezcla de dos o más compuestos seleccionados de carbonatos, aminas, alcanolaminas y/o aminoácidos. Por ejemplo, la disolución de absorción puede ser una disolución de MDEA-piperazina combinada, disolución de MDEA-MEA o disolución de piperazina-carbonato de potasio. En un aspecto opcional, la disolución de absorción comprende al menos un compuesto de absorción lenta tal como MDEA y al menos un compuesto de absorción rápida tal como MEA. En un aspecto opcional, la disolución de combinación de compuestos lento-rápido se prepara de manera que las cantidades totales y relativas de los compuestos son suficientes para mejorar tanto las fases de absorción como de desorción en comparación con la fase cuando solo se emplea uno de los compuestos. Por ejemplo, el uso del compuesto de absorción lenta en la mezcla mejora la eficiencia de desorción en comparación con una disolución con solo compuesto de absorción rápida, mientras que el uso del compuesto de absorción rápida en la mezcla mejora la velocidad de absorción en la fase de absorción.

Debe entenderse que los métodos y procedimientos definidos en el presente documento anteriormente y en el presente documento pueden combinarse con cualquiera de las características adicionales descritas, ilustradas o ejemplificadas en el presente documento. Por ejemplo, las características de diseño del sistema y condiciones de funcionamiento a las que se hace referencia en el presente documento en la descripción de dibujos y/o detalles pueden combinarse con los conceptos y/o realizaciones de la presente invención y con uno cualquiera de los conceptos y/o realizaciones definidos en las reivindicaciones.

En un aspecto, en los procedimientos o métodos hay un compuesto químico que puede ser un compuesto de absorción lenta tal como aminas terciarias, alcanolaminas terciarias, carbonato de sodio, carbonato de potasio o al menos un aminoácido. El compuesto de absorción lenta puede incluir una disolución que no forma carbonato.

En otro aspecto, en los procedimientos o métodos, la anhídrida carbónica o variantes o análogos de la misma se selecciona como un único tipo de la misma. El único tipo de anhídrida carbónica puede tener constantes de reacción similares para hidratación y deshidratación.

En otro aspecto, en los procedimientos o métodos la anhídrida carbónica o variantes o análogos de la misma se selecciona para que comprenda al menos dos tipos diferentes de la misma. Los dos tipos diferentes de anhídrida carbónica pueden tener respectivamente diferentes constantes de velocidad de reacción, en la que un primer tipo de anhídrida carbónica tiene una constante de velocidad de reacción de hidratación superior y una segunda anhídrida carbónica tiene una constante de velocidad de reacción de deshidratación superior. El segundo tipo de anhídrida carbónica puede tener también una estabilidad a la temperatura mayor que el primer tipo de anhídrida carbónica. La anhídrida carbónica o variantes o análogos de la misma puede elegirse o prepararse según el conocimiento que se incorpora en el presente documento por referencia en varios documentos; pueden producirse de manera natural, ser recombinantes, variantes, y combinaciones de los mismos; muchos tipos de anhídrida carbónica se conocen en la técnica y pueden usarse en relación con los procedimientos, sistemas y métodos de la presente invención según la presente divulgación.

En otro aspecto de los procedimientos o métodos, la anhídrida carbónica se proporciona en una cantidad suficiente como para permitir una reducción en la entrada de energía en comparación con el uso de una disolución que forma carbamato. La anhídrida carbónica puede proporcionarse en una cantidad suficiente como para permitir una reducción en la entrada de energía desde el 10% hasta el 60% en comparación con el uso de una disolución que forma carbamato. La anhídrida carbónica se proporciona en una cantidad suficiente como para permitir una reducción en la entrada de energía desde el 10% hasta el 60% en comparación con el uso de una piperazina.

### Descripción de los dibujos

La figura 1 es un dibujo esquemático de una configuración experimental para medir la desorción.

La figura 2 es un gráfico en donde se muestran las curvas de desorción completa tal como se miden.

La figura 3 es un gráfico en donde la pendiente de las curvas es una medida de las velocidades de desorción iniciales.

La figura 4 es un diagrama de flujo de procedimiento de una realización de la presente invención.

La figura 5 es un diagrama de flujo de procedimiento de otra realización de la presente invención.

5 La figura 6 es un diagrama de flujo de procedimiento de aún otra realización de la presente invención.

La figura 7 es un diagrama de flujo de procedimiento de otra realización de la presente invención.

10 La figura 8 es un diagrama de flujo de procedimiento de otra realización de la presente invención.

La figura 9 es un diagrama de flujo de procedimiento de otra realización de la presente invención.

15 La figura 10 es un diagrama de procedimiento del procedimiento de desorción de captura de CO<sub>2</sub> para simulaciones.

La figura 11 es un gráfico de la altura del absorbente en función del factor de recambio para simulaciones.

20 La figura 12 es un gráfico del impacto de la concentración de piperazina sobre la altura del absorbente para simulaciones.

### Descripción detallada

25 En referencia a la figura 4, se muestra un procedimiento de captura de CO<sub>2</sub> global 10 e incluye una unidad de absorción 12 y una unidad de desorción 14. La unidad de absorción 12 puede comprender un reactor absorbente 16 que recibe un gas que contiene CO<sub>2</sub> 18 que puede proceder de una variedad de fuentes tales como gas de combustión de una central eléctrica. El reactor absorbente 16 también recibe una disolución de absorción 20 (que puede denominarse también "disolución pobre en CO<sub>2</sub>" en el presente documento). En el reactor absorbente 16, tiene lugar la conversión de CO<sub>2</sub> en iones de bicarbonato e hidrógeno, preferiblemente en presencia de anhídrida carbónica, produciendo de ese modo un gas agotado en CO<sub>2</sub> 22 y una disolución rica en iones 24. Preferiblemente, el reactor absorbente 16 es un reactor de tipo contacto directo que permite que las fases gaseosa y líquida entren en contacto y se mezclen entre sí. La disolución rica en iones 24 puede bombearse mediante una bomba 26 a partes aguas abajo del procedimiento, tales como intercambiadores de calor, unidades de desorción, torres de regeneración y similares. Parte de la disolución rica en iones 24 puede recircularse de nuevo al reactor absorbente 16 por medio de una tubería de retorno de disolución rica en iones 28, lo que puede mejorar el mezclado de las colas del reactor absorbente para evitar la acumulación de precipitados y zonas muertas del reactor, tal como puede ser el caso. El absorbente 16 puede tener también otras tuberías de recirculación o retorno tales como la tubería 30, según se desee, dependiendo de las condiciones de funcionamiento y el diseño del reactor.

40 La disolución rica en iones 24 se alimenta entonces a la unidad de desorción 14, en la que puede regenerarse y puede separarse un gas CO<sub>2</sub> para su secuestro, almacenamiento o diversos usos. La disolución rica en iones 24 se calienta preferiblemente, lo que puede realizarse mediante un intercambiador de calor 32, para favorecer el procedimiento de desorción. En referencia a la figura 6, el intercambiador de calor puede usar el calor contenido en una o más corrientes de procedimiento aguas abajo con el fin de calentar la disolución rica en iones 32, por ejemplo la disolución agotada en iones 42. La disolución rica en iones 34 calentada se alimenta a un reactor de desorción 36. En la unidad de desorción, está presente anhídrida carbónica dentro de la disolución rica en iones 34, permitiendo que la anhídrida carbónica fluya con la disolución rica en iones 34 al tiempo que se promueve la conversión de los iones de bicarbonato en gas CO<sub>2</sub> 38 y generando una disolución agotada en iones 40. El procedimiento también incluye liberar el gas CO<sub>2</sub> 38 y la disolución agotada en iones 40 de la unidad de desorción 14 y, preferiblemente, enviar una disolución agotada en iones 42 recirculada para constituir al menos parte de la disolución de absorción 20. La disolución agotada en iones 42 se enfría preferiblemente antes de su reinyección en la unidad de absorción, lo que puede realizarse mediante un intercambiador de calor 43. El reactor de desorción 36 puede incluir también diversas corrientes de recirculación o retorno tales como las corrientes 44 y 46. En referencia a las figuras 7-9, la unidad de desorción 14 puede incluir también uno o más recalentadores 47,47a,47b cada uno de los cuales toma una fracción del líquido que fluye a través de uno de los reactores de desorción 36,36a,36b correspondientes y la calienta para generar vapor que creará una fuerza de impulsión de manera que se liberará adicionalmente CO<sub>2</sub> de la disolución. En algunas realizaciones del procedimiento, la absorción se realiza a alrededor de 0°C-70°C, preferiblemente 40°C-60°C, y la desorción a alrededor de 60°C-180°C. En un aspecto preferido, la temperatura de desorción está por debajo de 100°C, preferiblemente por encima de 75°C y por debajo de 100°C, lo que está particularmente adaptado para este procedimiento de desorción potenciado enzimáticamente.

65 Con el fin de proporcionar la anhídrida carbónica a la disolución rica en iones 34 que entra en el reactor de desorción 36, puede haber una corriente de alimentación de enzima 48 antes de la entrada en el reactor de desorción 36. Debe indicarse que la anhídrida carbónica puede proporcionarse de varias otras formas. Por ejemplo, la anhídrida carbónica puede proporcionarse a la disolución de absorción 20 que fluye a través del

reactor absorbente 16 y no se retira de la disolución rica en iones 34 que se alimenta al reactor de desorción 36. En este escenario, la anhidrasa carbónica se introduce en el procedimiento de captura de CO<sub>2</sub> global 10 por medio de una corriente de constitución de disolución de absorción 50, que se mezcla preferiblemente con la disolución agotada en iones 42 recirculada. En referencia a la figura 5, la anhidrasa carbónica puede añadirse a la unidad de desorción por medio de múltiples corrientes de alimentación de enzimas 48a-48c. Dependiendo de las condiciones de funcionamiento y la estabilidad térmica de la variedad, fracción, variante o análogo de anhidrasa carbónica que se usa en el procedimiento, la anhidrasa carbónica puede introducirse en un punto dado en el procedimiento y la enzima gastada puede reemplazarse en un punto dado en el procedimiento. Debe mencionarse también que uno o más de múltiples reactores de desorción pueden tener enzima fluyendo a su través, dependiendo por ejemplo de la temperatura dentro de cada reactor, para maximizar la actividad enzimática y minimizar la desnaturalización enzimática. Alternativamente, puede permitirse que la enzima fluya a través de todo el sistema para que fluya a través de cada uno de los reactores de desorción.

En un aspecto opcional, se usa una mezcla de diferentes enzimas: una primera enzima con actividad que es óptima para reacciones de hidratación de CO<sub>2</sub> que tienen lugar en la unidad de absorción y una segunda enzima con actividad que es óptima para la deshidratación de CO<sub>2</sub> que tiene lugar en la unidad de desorción, siendo cada enzima robusta para las condiciones de funcionamiento con las que se encuentra en las unidades de absorción y desorción.

Con respecto al suministro de la enzima al procedimiento, la enzima se proporciona preferiblemente de manera directa como parte de una formulación o disolución. Puede haber también enzima proporcionada en un reactor para reaccionar con las disoluciones y los gases entrantes; por ejemplo, la enzima puede fijarse a un material de empaquetamiento no poroso sólido, sobre o en un material de empaquetamiento poroso, sobre o en partículas que fluyen con la disolución de absorción dentro de una torre empaquetada u otro tipo de reactor. La anhidrasa carbónica puede estar en un estado libre o soluble en la formulación o inmovilizada sobre partículas dentro de la formulación. Debe indicarse que la enzima usada en un estado libre puede estar en una forma pura o puede estar en una mezcla que incluye impurezas o aditivos tales como otras proteínas, sales y otras moléculas procedentes del procedimiento de producción de enzimas. La enzima inmovilizada que fluye libremente en las disoluciones podría estar atrapada dentro de o fijada a un material de recubrimiento poroso que se proporciona alrededor de un soporte que es poroso o no poroso. Las enzimas pueden inmovilizarse directamente sobre la superficie de un soporte (poroso o no poroso) o pueden estar presentes como CLEA o CLEC. Los CLEA comprenden moléculas de enzima precipitadas que forman agregados que entonces se reticulan usando agentes químicos. Los CLEA pueden tener o no un 'soporte' o 'núcleo' hecho de otro material que puede ser o no magnético. Los CLEC comprenden cristales de enzima y agente de reticulación y pueden estar asociados también con un 'soporte' o 'núcleo' hecho de otro material. Cuando se usa un soporte, puede estar hecho de polímero, cerámica, metal(es), sílice, sol-gel, quitosano, celulosa, alginato, poliacrilamida, partículas magnéticas y/u otros materiales que sabe en la técnica que son adecuados para inmovilización o soporte de enzimas. Cuando las enzimas se inmovilizan o se proporcionan sobre partículas, tales como micropartículas, las partículas se dimensionan y proporcionan preferiblemente en una concentración de partículas tal que pueden bombearse con la disolución a lo largo de todo el procedimiento.

Cuando las enzimas se proporcionan sobre partículas, las partículas pueden dimensionarse de varias formas.

En algunas realizaciones, las partículas pueden ser micropartículas, que pueden dimensionarse para facilitar la separación de las micropartículas de la mezcla rica en iones. Por ejemplo, las micropartículas pueden dimensionarse para que tengan un diámetro por encima de aproximadamente 1 µm o por encima de aproximadamente 5 µm. Las micropartículas pueden dimensionarse también para que tengan un área de superficie catalítica que comprende los biocatalizadores que tienen una densidad de actividad para proporcionar un nivel de actividad equivalente a un nivel de actividad correspondiente de biocatalizadores solubles por encima de aproximadamente 0,05 g de biocatalizador/l, opcionalmente entre aproximadamente 0,05 g de biocatalizador/l y aproximadamente 2 g de biocatalizador/l y preferiblemente entre aproximadamente 0,05 g de biocatalizador/l y aproximadamente 0,5 g de biocatalizador/l, o hasta 5 g de biocatalizador/l, para el caso de biocatalizadores que tienen una actividad mínima de aproximadamente 260 unidades de WA/mg. Además, la disolución de absorción y el CO<sub>2</sub> forman una película líquida reactiva que tiene un grosor y las micropartículas pueden dimensionarse para que estén dentro de un orden de magnitud del grosor de la película líquida reactiva. Las micropartículas pueden dimensionarse también para que sean más pequeñas que el grosor de la película líquida reactiva. El grosor de la película líquida reactiva puede ser de aproximadamente 10 µm. En otro aspecto opcional, las micropartículas se dimensionan entre aproximadamente 1 µm y aproximadamente 100 µm. Debe indicarse también que pueden formarse precipitados en la disolución rica en iones y las micropartículas pueden dimensionarse para que sean más grandes o más pesadas que los precipitados o para que puedan separarse fácilmente de los mismos. En algunos aspectos opcionales del procedimiento, las partículas pueden dimensionarse para que sean nanopartículas. En algunos aspectos opcionales del procedimiento, las micropartículas pueden tener una densidad de actividad de al menos aproximadamente 0,06 WA/mm<sup>2</sup>, opcionalmente de aproximadamente 0,5 WA/mm<sup>2</sup> o más. Las micropartículas pueden proporcionarse también en la disolución de absorción a una concentración de partículas máxima de aproximadamente el 40% p/p. En algunos aspectos opcionales, la concentración de micropartículas máxima puede ser el 35% p/p, el 30% p/p, el

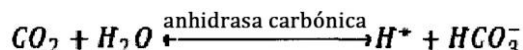
25% p/p, el 20% p/p, el 15% p/p, el 10% p/p, o el 5% p/p, el 2% p/p, o el 1% p/p. Las micropartículas pueden estar compuestas por material(es) de soporte que se compone(n) al menos parcialmente de nailon, celulosa, sílice, gel de sílice, quitosano, poliestireno, poli(metacrilato de metilo), alginato, poli(acrilamida), material magnético, o una combinación de los mismos. El soporte puede estar compuesto preferiblemente por nailon. La densidad del material de soporte puede estar entre aproximadamente 0,6 g/ml y aproximadamente 6 g/ml.

En otras realizaciones, las partículas se dimensionan y se proporcionan en una concentración tal que las partículas son más pequeñas, de manera preferible sustancialmente más pequeñas, que el grosor de la película reactiva. La película reactiva puede definirse en la fase de absorción o la fase de desorción del procedimiento de captura de CO<sub>2</sub> global o puede ser un promedio o una aproximación entre las dos fases.

Las partículas pueden dimensionarse para facilitar la separación de las partículas de la mezcla rica en iones. Las partículas enzimáticas pueden dimensionarse para que tengan un diámetro a o por debajo de aproximadamente 15 µm. Opcionalmente, las partículas se dimensionan para que tengan un diámetro a o por debajo de aproximadamente 10 µm. Opcionalmente, las partículas se dimensionan para que tengan un diámetro a o por debajo de aproximadamente 5 µm. Opcionalmente, las partículas se dimensionan para que tengan un diámetro a o por debajo de aproximadamente 1 µm. Opcionalmente, las partículas se dimensionan para que tengan un diámetro a o por debajo de aproximadamente 0,5 µm. Opcionalmente, las partículas se dimensionan para que tengan un diámetro a o por debajo de aproximadamente 0,2 µm. Opcionalmente, las partículas se dimensionan para que tengan un diámetro a o por debajo de aproximadamente 0,1 µm. En algunas realizaciones preferidas, dependiendo del grosor de la película reactiva de parámetros y condiciones de funcionamiento del procedimiento dados, las partículas se dimensionan para que tengan un diámetro de aproximadamente 0,001 µm, 0,005 µm, 0,01 µm, 0,05 µm, 0,1 µm, 0,15 µm, 0,2 µm, 0,25 µm, 0,3 µm, 0,35 µm, 0,4 µm, 0,45 µm, 0,5 µm, 0,55 µm, 0,6 µm, 0,65 µm, 0,7 µm, 0,75 µm, 0,8 µm, 0,85 µm, 0,9 µm, 0,95 µm, 1 µm, 1,05 µm, 1,1 µm, 1,15 µm, 1,2 µm, 1,25 µm, 1,3 µm, 1,35 µm, 1,4 µm, 1,45 µm, 1,5 µm, 1,55 µm, 1,6 µm, 1,65 µm, 1,7 µm, 1,75 µm, 1,8 µm, 1,85 µm, 1,9 µm, 1,95 µm o 2 µm o un diámetro entre medias de dos cualesquiera de los valores mencionados anteriormente. En algunas realizaciones opcionales, las partículas se dimensionan para que tengan un diámetro de aproximadamente uno a aproximadamente cuatro órdenes de magnitud por debajo del grosor de la película reactiva. Las partículas se dimensionan preferiblemente para que sean al menos aproximadamente dos órdenes de magnitud más pequeñas que el grosor de la película reactiva.

Las partículas pueden prepararse, dimensionarse y usarse tal como se describe en la solicitud de patente provisional estadounidense n.º 61/439.100 que se incorpora en el presente documento por referencia.

También pueden proporcionarse enzimas tanto fijadas dentro del reactor (sobre un material de empaquetamiento, por ejemplo) como fluyendo con la formulación (como enzimas libres, sobre partículas y/o como CLEA o CLEC), y pueden ser las mismas enzimas o diferentes, incluyendo anhidrasa carbónica. Una de las formas en las que la anhidrasa carbónica potencia el rendimiento de disoluciones de captura de CO<sub>2</sub> en la unidad de desorción es reaccionando con iones de bicarbonato disueltos y manteniendo un gradiente de concentración de CO<sub>2</sub> máximo entre las fases gaseosa y líquida para mejorar la velocidad de transferencia de CO<sub>2</sub> desde la fase de disolución líquida hasta la fase gaseosa. Cuando la disolución rica en iones 34 entrante también comprende precipitados de carbonato/bicarbonato, que son sólidos que hacen que la disolución rica en iones 34 tenga una consistencia similar a una suspensión, la anhidrasa carbónica que fluye con la disolución rica en iones 34 es capaz de potenciar el rendimiento en la unidad de desorción reaccionando con iones de bicarbonato disueltos y manteniendo un gradiente de concentración de iones de bicarbonato máximo entre las fases sólida y líquida para mejorar la velocidad de transferencia de carbonato/bicarbonato desde la fase sólida a la fase de disolución líquida, promoviendo por tanto la disolución de los precipitados. En algunos casos, la disolución rica en iones 24 que sale de la unidad de absorción puede tratarse retirando el líquido en exceso y por tanto preconcentrando los sólidos antes de la unidad de desorción, y la corriente líquida retirada (no ilustrada) puede recircularse de nuevo al procedimiento, por ejemplo de nuevo a la corriente 42. La anhidrasa carbónica incluye cualquier análogo, fracción y variante de la misma y puede ser de tipo alfa, gamma o beta de origen humano, bacteriano, fúngico o de otro organismo, que tiene propiedades termoestables u otras propiedades de estabilidad, siempre que la anhidrasa carbónica pueda proporcionarse para que funcione en la captura de CO<sub>2</sub> o procedimientos de desorción para catalizar enzimáticamente la reacción:



En algunos aspectos del procedimiento, pueden usarse diferentes tipos de disoluciones de absorción: disoluciones de amina, disoluciones de carbonato, disoluciones de aminoácidos, y así sucesivamente.

La disolución de absorción puede comprender un compuesto químico para potenciar el procedimiento de captura de CO<sub>2</sub>. Por ejemplo, la disolución rica en iones puede contener además al menos un compuesto seleccionado de los siguientes: piperidina, piperazina, derivados de piperidina o piperazina que están sustituidos con al menos un grupo alcohol, monoetanolamina (MEA), 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), 2-(2-aminoetilamino)etanol

(AEE), 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol (Tris), N-metildietanolamina (MDEA), dimetilmonoetanolamina (DMMEA), dietilmonoetanolamina (DEMEA), triisopropanolamina (TIPA), trietanolamina, dialquil éter de polialquilenglicoles, dialquil éter o dimetil éter de polietilenglicol, aminoácidos que comprenden glicina, prolina, arginina, histidina, lisina, ácido aspártico, ácido glutámico, metionina, serina, treonina, glutamina, cisteína, asparagina, leucina, isoleucina, alanina, valina, tirosina, triptófano, fenilalanina, y derivados tales como taurina, N-ciclohexil-1,3-propanodiamina, N-butilglicina secundaria, N-metilo-N-butilglicina secundaria, dietilglicina, dimetilglicina, sarcosina, metiltaurina, ácido metil- $\alpha$ -aminopropiónico, N-( $\beta$ -etoxi)taurina, N-( $\beta$ -aminoetil)taurina, N-metilalanina, ácido 6-aminohexanoico y sales de potasio o sodio de los aminoácidos, o mezclas de los mismos.

La disolución puede ser una disolución a base de carbonato, tal como disolución de carbonato de potasio, disolución de carbonato de sodio, disolución de carbonato de amonio, disoluciones de carbonato de potasio promovidas, disoluciones de carbonato de sodio promovidas o carbonatos de amonio promovidos; o mezclas de los mismos. Estas disolución a base de carbonato pueden promoverse con uno o más de los compuestos químicos mencionados anteriormente.

Con respecto a la selección de compuestos químicos para su uso en la disolución de captura de CO<sub>2</sub>, puede preferirse tener compuestos que facilitan la eficiencia de desorción. Por ejemplo, debe indicarse que los mecanismos de reacción entre aminas primarias/secundarias y aminas terciarias con CO<sub>2</sub> en la absorción/desorción son diferentes. La reacción entre CO<sub>2</sub> y aminas primarias/secundarias es significativamente más rápida que la reacción entre CO<sub>2</sub> y aminas terciarias. Como resultado de la reacción más rápida, la columna de absorción puede ser más corta cuando se usan aminas primarias/secundarias. Sin embargo, la ventaja de las aminas terciarias es que la energía de regeneración es significativamente menor que la energía de regeneración de aminas primarias/secundarias. Como resultado de la menor energía de regeneración de las aminas terciarias, los costes de la desorción/separación son menores. Sería ventajoso tener una combinación de tanto absorción rápida como baja energía de regeneración. En un aspecto, puede usarse absorción potenciada por anhídrida carbónica un compuesto de baja energía de desorción, tal como aminas terciarias, que facilitan los requisitos de energía inferiores para la desorción y temperaturas inferiores, lo que también puede reducir o evitar la desnaturalización de la anhídrida carbónica y permitir el uso de una torre de desorción más pequeña. En otro aspecto, puede usarse un compuesto de absorción rápida, tal como aminas primarias y/o secundarias para lograr una absorción potenciada, con desorción potenciada por anhídrida carbónica para disminuir los requisitos de energía para la disolución de aminas primarias/secundarias.

En otro aspecto, la enzima anhídrida carbónica se proporciona para que fluya con la disolución a lo largo de todo el procedimiento, para no solo acelerar la transformación de CO<sub>2</sub> en HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, sino también la reacción inversa, que es de importancia principal durante la regeneración de la disolución cargada con CO<sub>2</sub> (también denominada "disolución cargada con carbonato" o "disolución rica en iones" en el presente documento).

En aspectos adicionales del procedimiento, la disolución rica en iones puede contener desde aproximadamente 0,1 M hasta 8 M de iones de bicarbonato. La carga de carbonato de la disolución dependerá de las condiciones de funcionamiento, el diseño del reactor y los compuestos químicos que se añaden. Por ejemplo, cuando se usan compuestos de bicarbonato de potasio o sodio en la disolución de absorción, la disolución rica en iones puede contener desde aproximadamente 0,5 M hasta 1,5 M de iones de bicarbonato y cuando se usan otros compuestos tales como aminas terciarias la disolución rica en iones puede contener desde aproximadamente 1 M hasta 8 M de iones de bicarbonato. Cuando la disolución rica en iones está altamente cargada con iones de carbonato/bicarbonato, puede volverse mucho más viscosa, lo que puede tener un efecto perjudicial de transporte de masa dentro de la disolución. La presencia de anhídrida carbónica fluyendo con la disolución potencia además el transporte de masa junto con la reacción enzimática, mejorando por tanto la unidad de desorción y el procedimiento de captura de CO<sub>2</sub> global, por ejemplo mediante la supersaturación de la disolución con burbujas de CO<sub>2</sub> gaseoso. Además, las temperaturas en la unidad de desorción pueden oscilar entre aproximadamente 0°C y aproximadamente 150°C, por ejemplo.

La invención también proporciona un método de disminución de la temperatura de desorción de CO<sub>2</sub> en una unidad de desorción, disminución del tamaño del reactor de desorción de CO<sub>2</sub> y disminución de la entrada de energía de desorción de CO<sub>2</sub> en una unidad de desorción. Al usar anhídrida carbónica en la disolución, estos parámetros de diseño del sistema pueden modificarse para dar un procedimiento más eficaz. La disminución de la temperatura y la entrada de energía puede realizarse en una actualización de un reactor de desorción existente, mientras que pueden construirse nuevos reactores de desorción para que tengan un tamaño más pequeño que el que se requeriría.

En referencia ahora a la figura 9, el procedimiento de captura de CO<sub>2</sub> puede tener también otras corrientes, disposiciones y unidades de procedimiento en comparación con la realización mostrada en la figura 4, por ejemplo. El reactor de absorción 16 puede adoptar la forma de un reactor empaquetado, reactor de lecho fluidizado, torre de pulverización que incluye múltiples unidades, y puede recibir la disolución de absorción 20 por medio de las tuberías 20a y/o 20b.



La disolución rica en iones 24 puede liberarse del reactor de absorción 16 a través de una o más corrientes, por ejemplo las corrientes 24a y 24b. Una de las corrientes puede alimentarse a un primer reactor de desorción 36a, tal como la corriente 24a en la figura 9. Una de las corrientes puede alimentarse a un segundo reactor de desorción 36b que puede ser un tipo similar o diferente de reactor en comparación con 36a, dependiendo de las concentraciones de iones en las corrientes de entrada y los niveles de desorción que han de lograrse. El segundo reactor de desorción 36b puede recibir por tanto una disolución que contiene iones de bicarbonato y anhídrido carbónico, y los iones contenidos en la disolución se liberan en forma de CO<sub>2</sub> gaseoso 38' y la disolución se regenera y se libera en forma de una disolución pobre en iones 56. El segundo reactor de desorción 36b puede alimentarse con dos corrientes (24b y 42 en la figura 9). Las corrientes están preferiblemente calientes y las corrientes que son más pobres en CO<sub>2</sub> se alimentan a un nivel de entrada inferior. Pueden usarse intercambiadores de calor 32a, 32b, 32c para calentar las corrientes 24a, 24b, 42 antes de alimentarlas a uno de los reactores de desorción. Diferentes corrientes que contienen iones pueden retirarse de diferentes subsecciones del reactor de absorción 16a, 16b, y alimentarse a una subunidad del primer o segundo reactor de desorción según su concentración y temperatura. La disolución regenerada 56 se recircula entonces a través de una bomba de circulación por encima de la presión del sistema al reactor de absorción 16 y puede combinarse con la disolución pobre en iones 42 liberada del primer reactor de desorción 36a. Las corrientes 42 y 56 pueden medirse y mezclarse entre sí para formar una corriente regenerada combinada 56/42, dependiendo de los requisitos de funcionamiento de la unidad de absorción 12. Las corrientes 42 y 56 se enfrían preferiblemente usando los intercambiadores de calor 43a, 43b antes de su recirculación a la unidad de absorción 12. Debe indicarse que el intercambio de calor en las unidades 32a, 32b, 32c, 43a, 43b puede combinarse tal como se muestra en la figura 6 como intercambiador 32/43, para usar las corrientes caliente y fría del procedimiento para calentarse y enfriarse entre sí, para lograr una eficiencia global aumentada. Puede añadirse agua fresca 58 con el fin de compensar las pérdidas por evaporación natural. Puede haber también una corriente de constitución de anhídrido carbónico fresca 60, que puede estar en una forma acuosa o seca. Las corrientes 58, 60 y 56/42 pueden mezclarse con un dispositivo de mezclado 62 apropiado antes de alimentarse a la unidad de absorción 12.

El reactor de desorción 36 puede estar en forma de una columna y puede estar dotado de una pluralidad de unidades y entradas de líquido. Las figuras 5 y 9 muestran cómo pueden usarse múltiples reactores de desorción en diversas configuraciones con el fin de desorber el CO<sub>2</sub> y recircular diversas corrientes de nuevo al procedimiento. El reactor de desorción 36 contiene en el líquido entrante anhídrido carbónico que cataliza la reacción inversa desde iones de bicarbonato hasta CO<sub>2</sub> gaseoso a presión inferior y temperatura superior.

Las corrientes de CO<sub>2</sub> 38, 38' se capturan, se almacenan y/o se usan preferiblemente para cualquiera de varios usos tales como industrial, agrícola, recuperación de petróleo potenciada, y así sucesivamente.

Los procedimientos de la presente invención son aplicables a una variedad de industrias y fines. Por ejemplo, el procedimiento puede usarse para retirar gas CO<sub>2</sub> de gases mixtos tales como gases de combustión de centrales eléctricas, gases efluentes industriales con el fin de poner tales gases dentro de las especificaciones o ciertos límites, biogás para mejorarlo hasta la calidad de gas natural, aire, y así sucesivamente. El gas CO<sub>2</sub> aislado puede usarse para usos industriales, petroquímicos y/o agrícolas, tales como recuperación de petróleo potenciada y suministro a invernaderos.

Las reacciones de desorción  $H^+ + HCO_3^- \rightarrow H_2O + CO_2$  y  $HCO_3^- \rightarrow CO_2 + OH^-$  pueden producirse y la reacción de desorción  $H^+ + HCO_3^- \rightarrow H_2O + CO_2$  se cataliza mediante la enzima anhídrido carbónico. En condiciones óptimas, la velocidad de recambio catalizada de esta reacción puede alcanzar de  $2 \times 10^5$  a  $6 \times 10^5$  s<sup>-1</sup>. En algunas realizaciones de la presente invención, esto proporciona la capacidad de utilizar eficazmente disolventes alternativos, que normalmente estarían demasiado limitados cinéticamente para una captura de CO<sub>2</sub> eficaz, pero que tienen energías de regeneración inferiores, tales como alcanolaminas terciarias, carbonatos y aminoácidos. Debido a esto, la anhídrido carbónico puede proporcionar potencialmente ahorros de costes y energía significativos.

### Experimentos y ejemplos

Se realizaron varios experimentos sobre desorción de CO<sub>2</sub> con anhídrido carbónico. En la figura 1 se facilita una presentación esquemática de la configuración que se usó. El reactor consistía en vidrio y metal de acero inoxidable, se termostatóizó hasta dentro de  $\pm 0,1$  K y se dotó de agitadores controlados independientemente de dos paletas en la fase gaseosa y la líquida en posiciones fijas dentro del reactor. Tanto el reactor como el recipiente de suministro de gas se equiparon con sensores de temperatura PT-100 y transductores de presión de alta precisión (Heise modelo DXD, intervalo 0-2 bares). La velocidad máxima del agitador a la que todavía podía mantenerse una superficie de contacto suave visual para el tipo de agitadores usado estaba a aproximadamente 155 revoluciones por minuto (rpm).

Tanto la fase gaseosa como líquida se hicieron funcionar de manera discontinua. Al inicio de cada ejecución, se introdujo una cantidad conocida de una disolución con composición conocida (véase la tabla 1) en el reactor y el agitador de la fase líquida se encendió a aproximadamente 155 rpm. La disolución se desgasificó durante un

periodo de tiempo con el fin de eliminar cualquier gas disuelto. A continuación, se permitió que la disolución se equilibrara a la temperatura fijada (10°C) y su presión de vapor. Se usó esta temperatura con el fin de garantizar que la anhídrida carbónica particular que se usó no se desnaturalizara. Después de la equilibración, se abrió cuidadosamente la válvula entre la bomba de vacío y el reactor durante un tiempo muy corto, y algo del componente gaseoso se transfirió desde el reactor por medio de la diferencia de presión. Al mismo tiempo, algo del vapor de disolvente presente en la fase gaseosa se transfirió junto con el componente gaseoso. El vapor de disolvente retirado, sin embargo, se reemplazó en el plazo de unos pocos segundos por el disolvente líquido, y cualquier cambio muy pequeño en la concentración del disolvente puede despreciarse. A la disminución de presión súbita en el reactor le siguió un aumento de presión lento del compuesto gaseoso (principalmente CO<sub>2</sub>) desde la fase líquida a la fase gaseosa hasta que se alcanzó el equilibrio de fases.

Las posibles reacciones responsables de la liberación de CO<sub>2</sub> de la disolución de bicarbonato son:

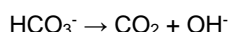
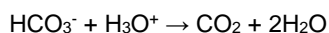


Tabla 1: Composición de las disoluciones usadas durante las diversas ejecuciones

Ejecución	NaHCO <sub>3</sub> [M]	Enzima [mg/l]
1	1	0
2	1	100
3	1	500

A continuación, las figuras 2 y 3 presentan gráficamente los resultados de tres ejecuciones comparativas. La línea "I" muestra la desorción de CO<sub>2</sub> a partir de una disolución de NaHCO<sub>3</sub> 1 M desgasificada en ausencia de enzima. La línea "II" muestra la desorción de CO<sub>2</sub> en presencia de enzima 100 mg/l. La línea "III" muestra los resultados de la desorción de CO<sub>2</sub> en presencia de enzima 500 mg/l. Todas las ejecuciones se realizaron con una disolución de NaHCO<sub>3</sub> 1 M a 10°C.

Durante las ejecuciones 1 y 2, la presión disminuyó con 60-65 mbares, mientras que durante la ejecución 3 la presión disminuyó con 100 mbares. Esta mayor disminución en combinación con la cantidad superior de enzima presente en la disolución dio como resultado la formación de una capa de burbujas en la superficie de contacto gas-líquido.

La figura 3 muestra que la velocidad de desorción inicial en presencia de la enzima es más rápida que en ausencia de enzima. La adición de anhídrida carbónica 100 mg/l a una disolución de bicarbonato de sodio 1 M dio como resultado un aumento del factor de potenciación para la desorción en un factor de aproximadamente 3. La adición de una mayor cantidad de enzima dio un aumento incluso mayor y también dio como resultado que estuviera presente una capa de burbujas en la superficie de contacto gas-líquido directamente después de la disminución de la presión.

A continuación se presentan ejemplos de desorción y captura de CO<sub>2</sub> potenciadas enzimáticamente.

Ejemplo: Impacto de la anhídrida carbónica sobre el tamaño del desorbedor

A partir de los resultados mostrados en las figuras 2 y 3, queda claro que añadir anhídrida carbónica a una disolución que contiene bicarbonato aumenta la velocidad de eliminación de CO<sub>2</sub> de la disolución. Esto puede explicarse por la anhídrida carbónica que cataliza la transformación de iones de bicarbonato en CO<sub>2</sub>. El gas CO<sub>2</sub> producido difunde de nuevo a la fase gaseosa, entrando en contacto con la disolución que contiene bicarbonato, dado que la presión parcial de CO<sub>2</sub> en la fase gaseosa es menor que la presión parcial de CO<sub>2</sub> que estaría en equilibrio con el contenido de carbonato/bicarbonato de la disolución. Los resultados también muestran que añadir una concentración de enzima superior a la disolución daría como resultado una velocidad de producción de CO<sub>2</sub> más rápida a partir de la disolución. Esto puede indicar una asociación con una velocidad de transformación mayor de iones de bicarbonato en CO<sub>2</sub>.

Además, aumentar la concentración de enzima dio como resultado una presión de CO<sub>2</sub> superior en la fase gaseosa, indicando que más iones de bicarbonato se convirtieron en CO<sub>2</sub> en la disolución y difundieron de nuevo en la fase gaseosa y como resultado la concentración de bicarbonato en la disolución con la concentración de enzima superior es menor que para las concentraciones de 100 mg/l y 0 mg/l.

La aplicación de esto a una unidad de desorción significa que si se alimenta una disolución que contiene bicarbonato a un desorbedor dado, con condiciones de funcionamiento y dimensiones específicas, la velocidad de eliminación de bicarbonato es mayor cuando se usa enzima y una concentración de enzima superior dará como resultado una mayor velocidad de eliminación de bicarbonato, dado que, por supuesto, la eficiencia del desorbedor no es del 100%.

De otra forma, dado que la velocidad de reacción de bicarbonato global es más rápida en presencia de la enzima, si se requiere un desorbedor con una altura de H1 sin enzima para alcanzar una velocidad de desorción de CO<sub>2</sub> dada, tener la enzima presente en una concentración E2 dará como resultado un desorbedor más pequeño que tiene una altura de H2 cuando H1 > H2. Si se usa una concentración de enzima E3 (mayor que E2), entonces el desorbedor requerido tendrá una altura H3 de manera que H3 < H2 < H1, de manera similar a lo que se ha encontrado en el lado del absorbente del procedimiento. La disolución contendría preferiblemente compuestos que se sabe que absorben y almacenan CO<sub>2</sub> en forma de iones de bicarbonato tales como carbonato de sodio, carbonato de potasio, amina terciaria como MDEA y aminoácido terciario tal como dietilglicina, dimetilglicina y sarcosina.

Ejemplo: Impacto de la anhidrasa sobre el requisito de energía

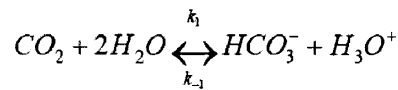
Se ejecutaron simulaciones para demostrar el impacto de la anhidrasa carbónica sobre la altura del absorbente y el requisito de energía en un procedimiento de desorción de captura de CO<sub>2</sub>. La figura 10 es un dibujo representativo de la simulación. Se consideraron dos sistemas para la simulación: MDEA con enzima y MDEA con piperazina. Se usa piperazina en combinación con MDEA porque MDEA sola es una disolución tan lenta que daría como resultado una enorme altura del absorbente. Sin embargo, la piperazina reacciona con el CO<sub>2</sub> y forma carbamato que requiere un alto requisito de energía para romperlo y liberar CO<sub>2</sub> en la fase de desorción.

Los parámetros de la simulación fueron los siguientes:

Producción bruta de la central eléctrica	827 MW
Producción de CO <sub>2</sub>	624 toneladas/h
Eliminación de CO <sub>2</sub>	90%
Velocidad de flujo de gas	855,2 m <sup>3</sup> /s
Temperatura	40°C
Presión	1 bar
Concentración de CO <sub>2</sub>	12% en moles
H <sub>2</sub> O	7% en moles
O <sub>2</sub>	4% en moles
N <sub>2</sub>	77% en moles
Concentración de comp. ab.	2 mol/l

Para el caso en el que se usa MDEA con enzima; la concentración de MDEA fue de 2 M. Para la disolución de MDEA y piperazina, la concentración total de MDEA y piperazina fue de 2 M.

Se realizaron en primer lugar simulaciones para comparar la altura del absorbente para diferentes escenarios con enzima y con piperazina. Los resultados se muestran en las figuras 11 y 12. La figura 11 muestra datos en donde se notifica la altura del absorbente como una función del factor de recambio. El factor de recambio corresponde al factor de potenciación de la reacción de hidratación de CO<sub>2</sub> cuando está presente la enzima. Puede calcularse mediante las siguientes ecuaciones:



$$k_1 = factor \cdot k_0 \cdot \exp\left(-\frac{T_a}{T}\right)$$

$$k_0 = 4,0379 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$$

$$T_a = 7707 \text{ K}$$

Si no está presente enzima, el factor de recambio (o factor) es igual a 1 y la constante de velocidad de reacción k<sub>1</sub> es la misma que la reacción fisicoquímica. En el gráfico de la figura 11, se muestra que la altura del absorbente se reduce significativamente cuando aumenta el factor de recambio. Resultados no notificados en el presente documento han mostrado que el factor de recambio puede aumentarse usando una concentración de enzima superior pero también usando diferentes enzimas o análogos.

Los resultados obtenidos para piperazina también indican que un aumento de la concentración de piperazina conduce a una reducción de la altura del absorbente. Para una concentración de piperazina del 10% (0,2 M), la altura del absorbente es de 18,7 m, que es similar a la altura del absorbente obtenida con un factor de recambio de 25.000. Este factor de recambio era correspondiente a una concentración de enzima de 0,4 g/l de anhidrasa carbónica humana de tipo II o a 1 g/l de una variante de enzima. De ese modo, se observa que diferentes enzimas usadas a diferentes concentraciones pueden dar como resultado un factor de recambio igual.

En una segunda etapa, se ejecutaron simulaciones para modelar el procedimiento de desorción de captura de CO<sub>2</sub> mostrado en la figura 1 para los casos de enzima-MDEA y piperazina-MDEA en condiciones correspondientes a una altura del absorbente de 18,7 m. Los resultados indicaron que usar la enzima permite una reducción del 30% en el consumo de energía en comparación con la disolución de piperazina-MDEA. Esto confirma que usar la enzima en combinación con MDEA es más fácil y más eficiente energéticamente para la regeneración principalmente debido a que el CO<sub>2</sub> capturado está en forma de iones de bicarbonato/carbonato dependiendo del pH de la disolución mientras que la disolución de piperazina-MDEA también contiene carbamato que requiere mayor energía para liberarse de la disolución. Los hallazgos de este ejemplo pueden extrapolarse también a otras disoluciones de absorción "lentas" que también se han usado en combinación con activadores de la absorción como piperazina y MEA. Algunos ejemplos de tales disoluciones "lentas" que pueden usarse con anhídrida carbónica para lograr eficiencias energéticas en la desorción son alcanolaminas terciarias tales como MDEA, DMMEA, DEMA, TIPA y TEA, carbonato de sodio, carbonato de potasio y aminoácidos tales como N-butilglicina secundaria, N-metil-N-butilglicina secundaria, dietilglicina, dimetilglicina, sarcosina, metiltaurina, ácido metil- $\alpha$ -aminopropiónico, N-( $\beta$ -etoxi)taurina, N-( $\beta$ -aminoetil)taurina, N-metilalanina, ácido 6-aminohexanoico y sales de potasio o sodio de los aminoácidos.

Las siguientes referencias describen aspectos adicionales que pueden combinarse con los descritos en el presente documento: PCT/CA2010/001212, PCT/CA2010/001213, PCT/CA2010/001214, US 6.908.507, US 7.176.017, US 6.524.843, US 6.475.382, US 6.946.288, US 7.596.952, US 7.740.689, US 7.514.056, US 7.521.217, US 61/272.792, US 61/439.100 que están todos en poder actualmente del solicitante. Los reactores y procedimientos descritos en las referencias anteriores pueden usarse en relación con los procedimientos descritos en el presente documento.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de desorción catalizado enzimáticamente para liberar gas CO<sub>2</sub> de una disolución rica en iones que contiene iones de bicarbonato, comprendiendo el procedimiento:
- 5 proporcionar anhídrida carbónica o variantes o análogos de la misma en la disolución rica en iones de manera que en una unidad de desorción se permite que la anhídrida carbónica o variantes o análogos de la misma fluya con la disolución rica en iones al tiempo que se promueve la conversión de los iones de bicarbonato en gas CO<sub>2</sub> y se genera una disolución agotada en iones;
- 10 controlar una concentración inicial de los iones de bicarbonato en la disolución rica en iones por debajo de un umbral de desnaturalización para evitar o reducir la desnaturalización de la anhídrida carbónica en la unidad de desorción;
- 15 controlar una temperatura de la disolución rica en iones por debajo de un umbral de temperatura de desnaturalización enzimática para evitar la desnaturalización de la anhídrida carbónica en la unidad de desorción; y
- 20 liberar el gas CO<sub>2</sub> y la disolución agotada en iones de la unidad de desorción;
- 25 en el que la disolución rica en iones comprende al menos un compuesto seleccionado de los siguientes: aminas terciarias, alcanolaminas terciarias, aminoácidos terciarios, carbonatos, 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol (TRIS), y derivados de piperidina o piperazina que están sustituidos con al menos un grupo alcohol; y
- 30 en el que la anhídrida carbónica se proporciona en una cantidad suficiente como para permitir una reducción en la energía de regeneración desde el 10% hasta el 60% en comparación con el uso de una disolución que forma carbamato.
- 30 2. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende regular una concentración de anhídrida carbónica en la disolución rica en iones añadiendo una cantidad de la anhídrida carbónica antes de alimentar la disolución rica en iones a la unidad de desorción.
- 35 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la conversión de los iones de bicarbonato en el gas CO<sub>2</sub> se realiza en condiciones para promover la formación de burbujas de CO<sub>2</sub> dentro de la disolución rica en iones.
- 40 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende controlar la reología de la disolución rica en iones para promover la formación de burbujas de CO<sub>2</sub> y liberarlas de la disolución rica en iones, controlándose preferiblemente la reología gestionando una concentración inicial de los iones de bicarbonato en la disolución rica en iones y una temperatura inicial de la disolución rica en iones.
- 45 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la disolución rica en iones está en forma de una suspensión que comprende precipitados dispersos, comprendiendo el procedimiento promover la disolución de los precipitados dispersos durante la conversión de los iones de bicarbonato en el gas CO<sub>2</sub>, formando de ese modo iones de bicarbonato adicionales para su conversión enzimática en el gas CO<sub>2</sub>.
- 50 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende gestionar la concentración de la anhídrida carbónica en la unidad de desorción según la concentración de iones de bicarbonato y la temperatura de la disolución rica en iones, con el fin de aumentar la velocidad de desorción.
- 55 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la anhídrida carbónica se proporciona libre en disolución, asociada con partículas, inmovilizada sobre la superficie de partículas sólidas o porosas, inmovilizada dentro de partículas porosas, atrapada por partículas, en forma de agregados enzimáticos reticulados (CLEA), en forma de cristales enzimáticos reticulados (CLEC) o soportada por partículas magnéticas, o una combinación de los mismos.
- 60 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la anhídrida carbónica se proporciona asociada con partículas, teniendo las partículas un tamaño y una densidad adecuados para poder mezclarse dentro de la disolución rica en iones mediante la formación de burbujas de CO<sub>2</sub>.
- 65 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el al menos un compuesto se selecciona de N-metildietanolamina (MDEA), dimetilmonoetanolamina (DMMEA),

dietilmonoetanolamina (DEMEA), triisopropanolamina (TIPA), trietanolamina, y de carbonato de potasio y carbonato de sodio.

- 5 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la unidad de desorción comprende una pluralidad de recipientes de desorción dispuestos en serie o en paralelo.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el al menos un compuesto se selecciona de aminoácidos terciarios.
- 10 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el al menos un compuesto se selecciona de N-butilglicina secundaria, N-metil-N-butilglicina secundaria, dietilglicina y dimetilglicina, y sales de potasio o sodio de los aminoácidos.
- 15 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el al menos un compuesto se selecciona de alcanolaminas terciarias.
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el al menos un compuesto se selecciona de aminas terciarias.

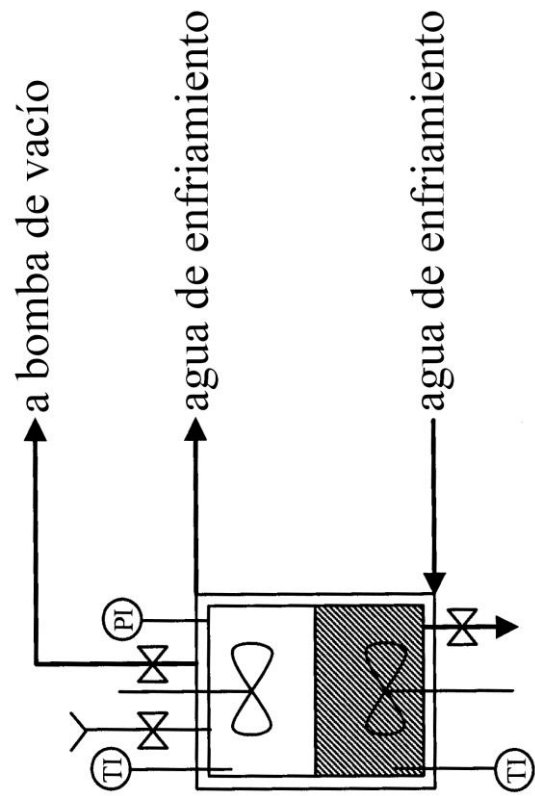


FIG.1

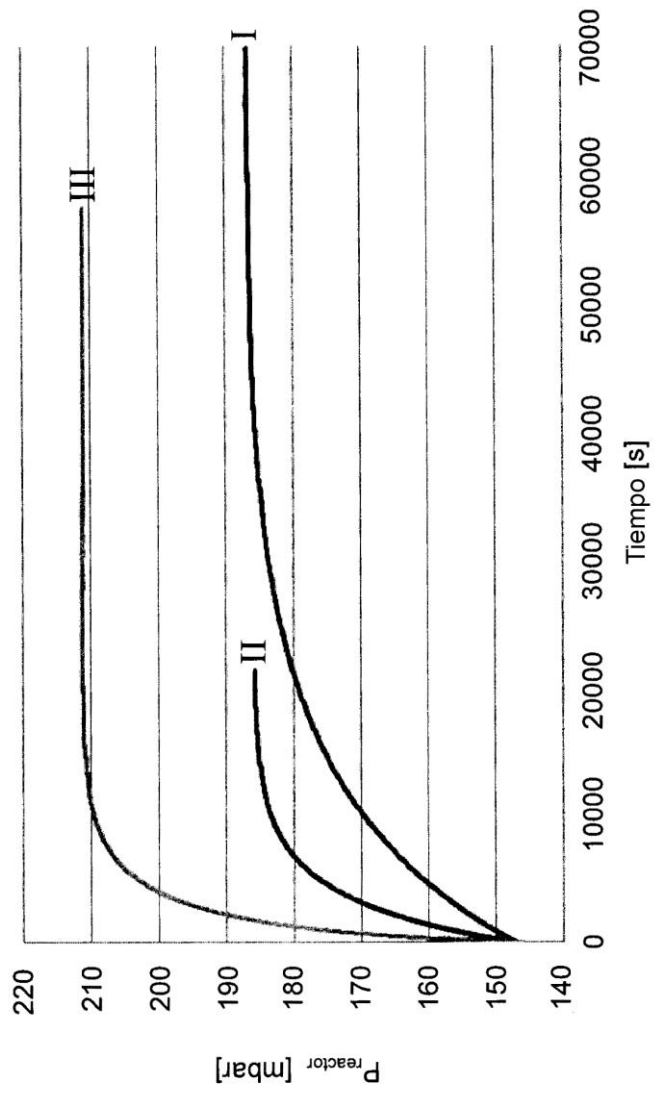
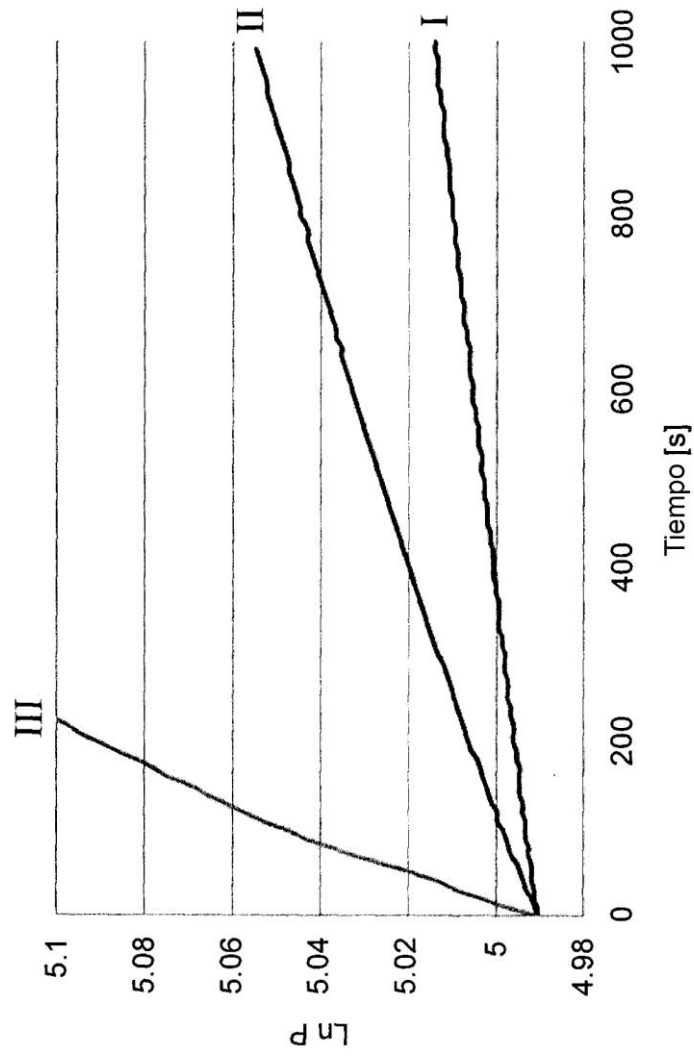
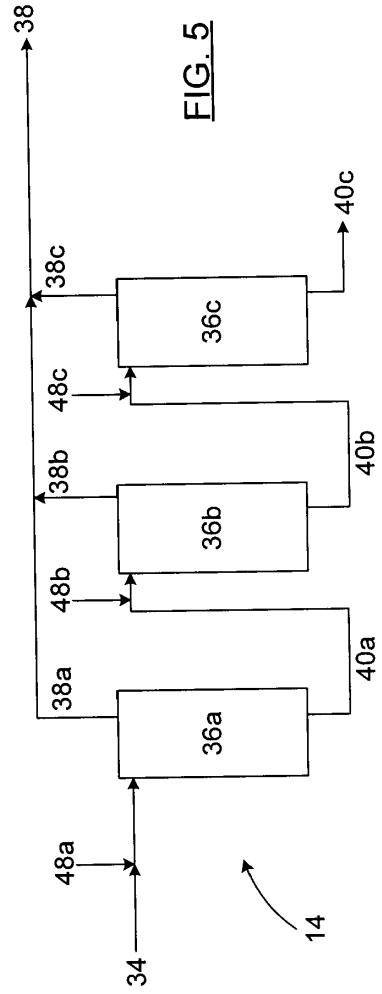
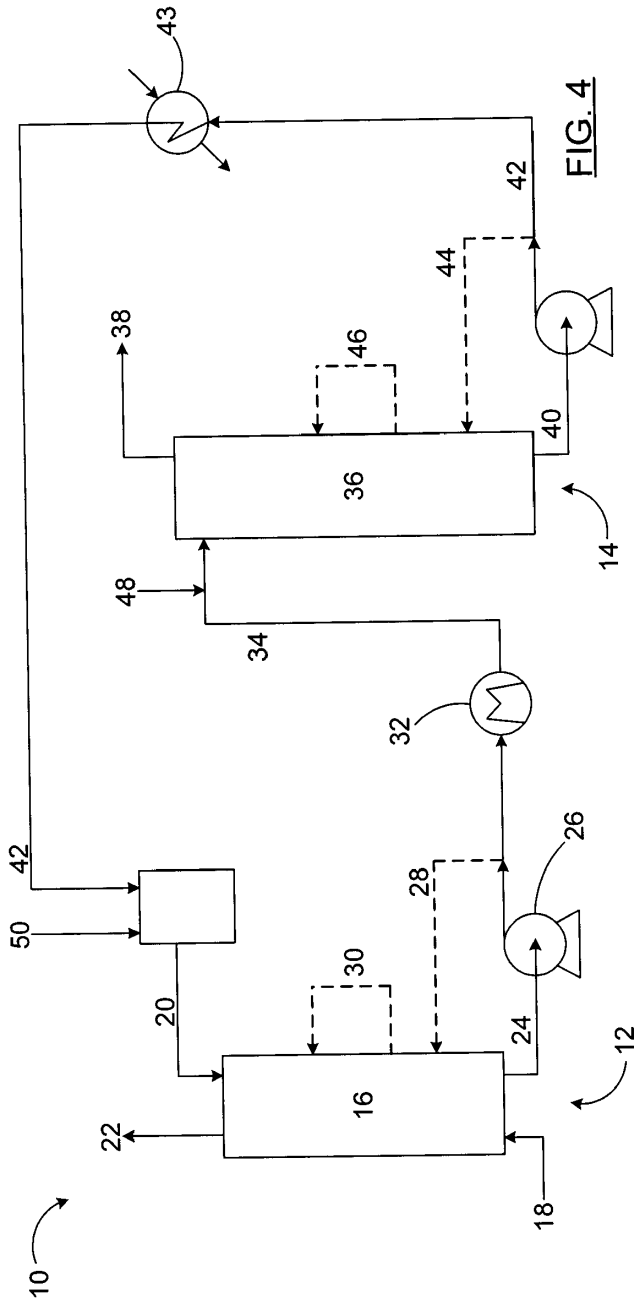


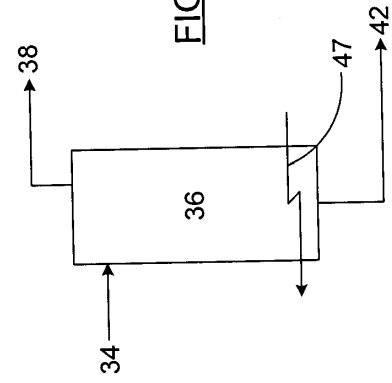
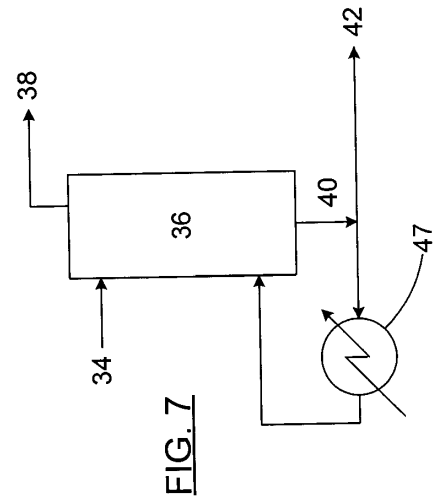
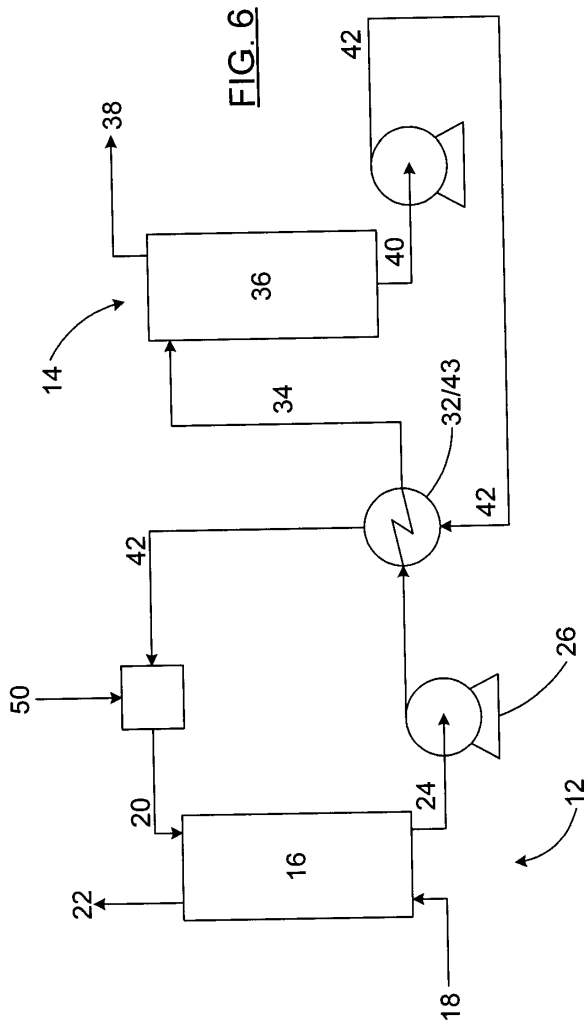
FIG. 2





**FIG. 3**





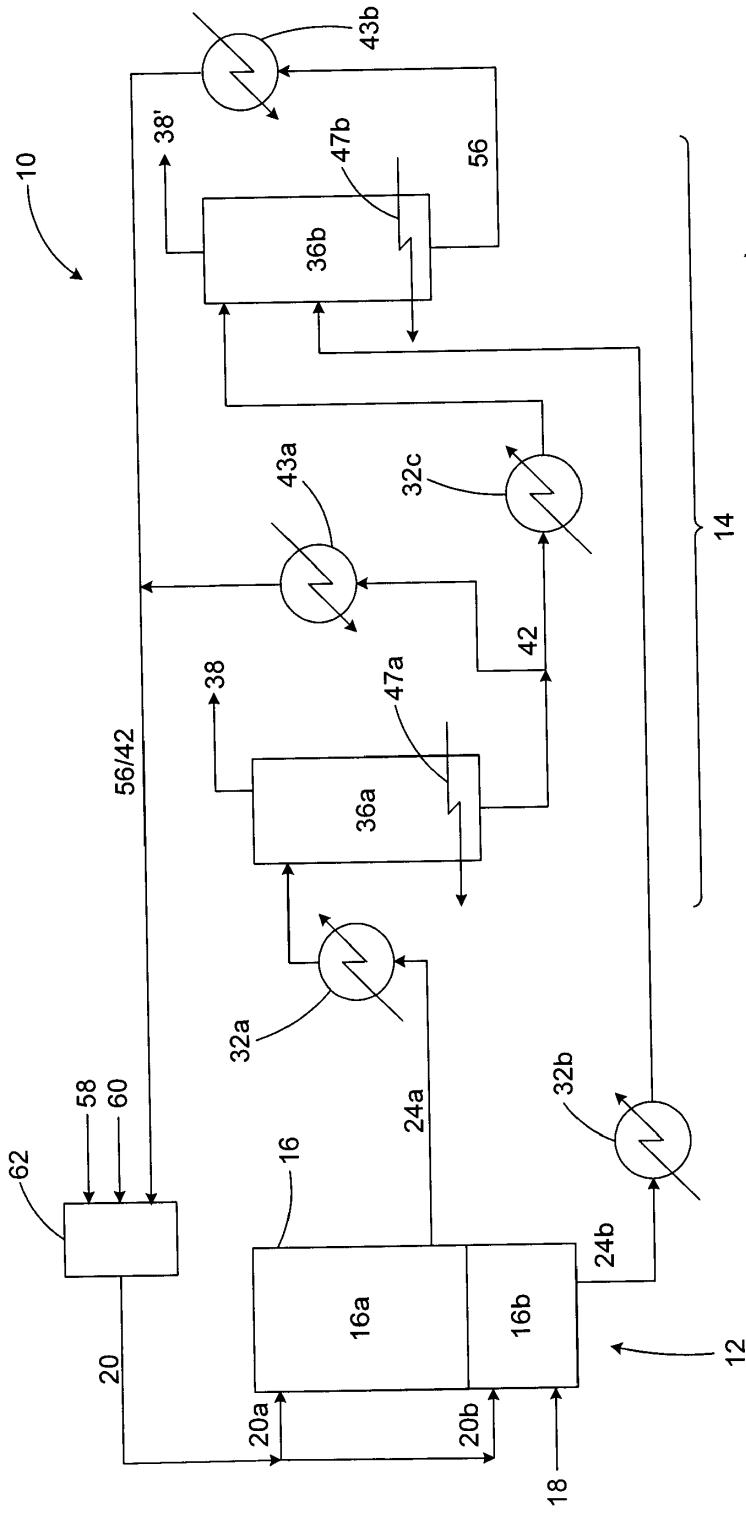


FIG. 9

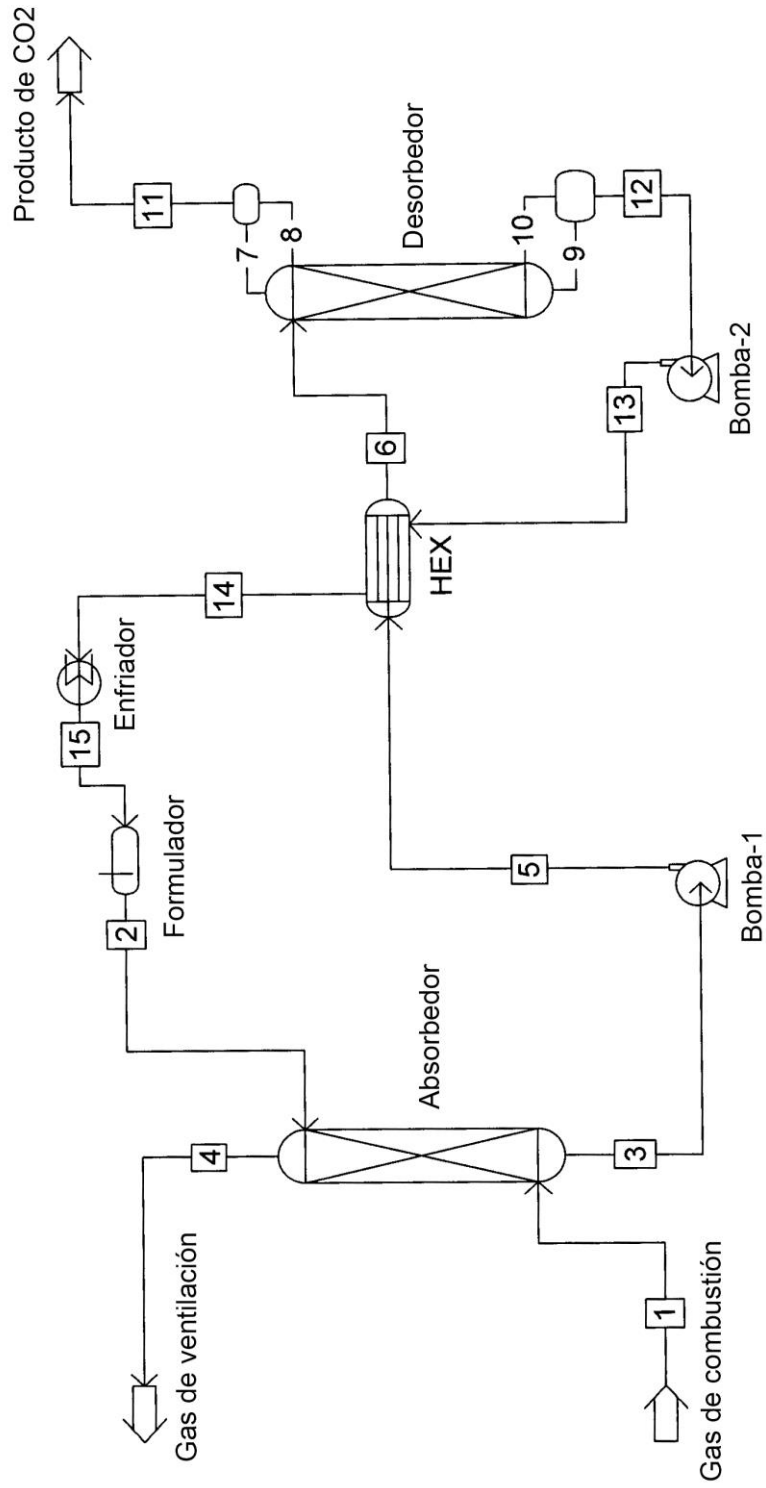


FIG. 10

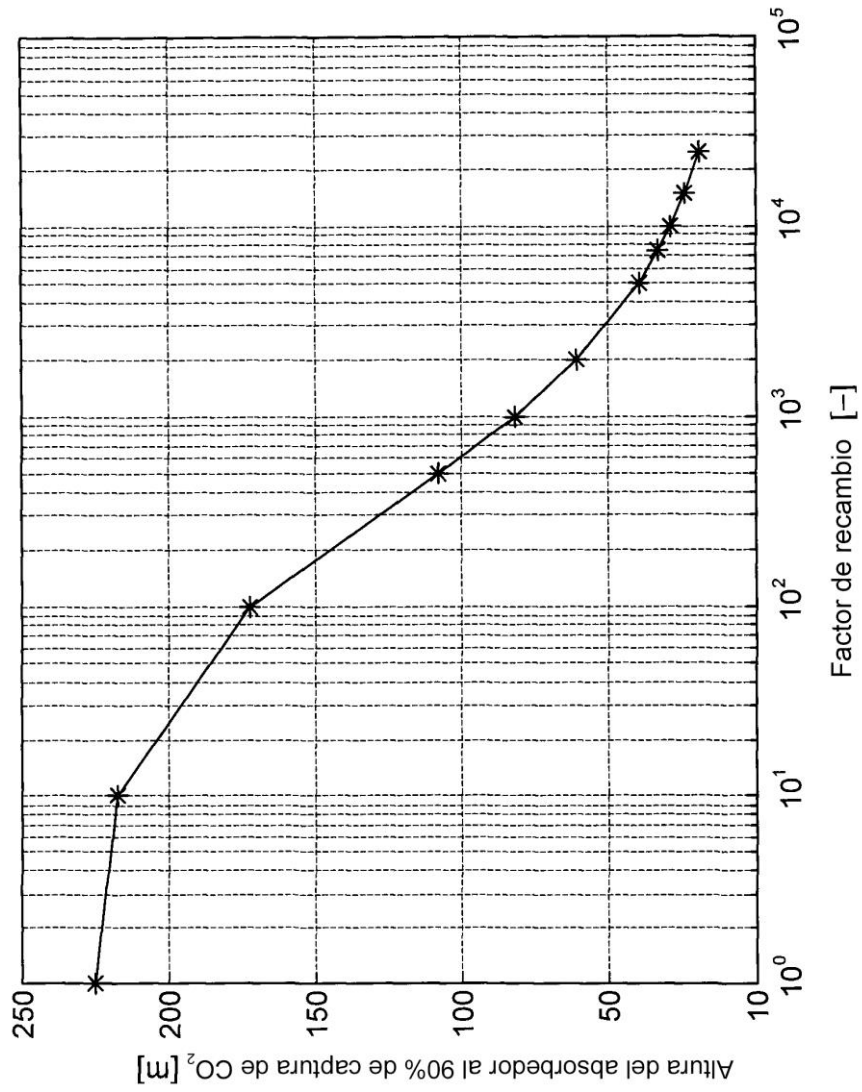
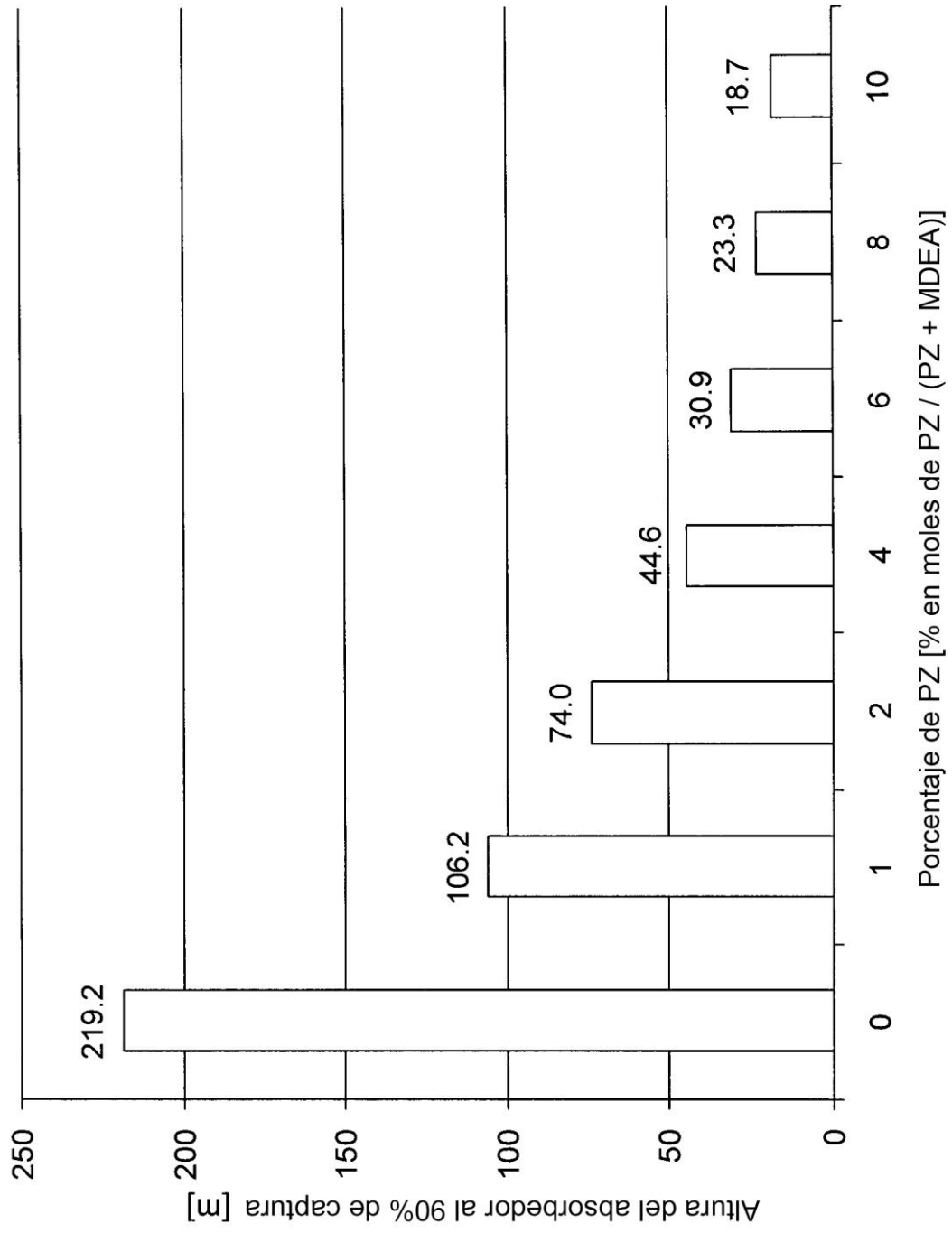


FIG. 11



**FIG. 12**