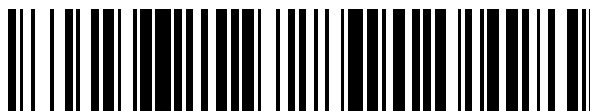


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 091**

51 Int. Cl.:
B01D 53/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07730122 .4**
96 Fecha de presentación: **13.06.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2032234**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.03.2009**

54 Título: **ELIMINACIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO A PARTIR DE GASES DE COMBUSTIÓN.**

30 Prioridad:
13.06.2006 EP 06115408

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.11.2011

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
ASPRION, Norbert;
CLAUSEN, Iven y
LICHTFERS, Ute

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 368 091 T3

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

DESCRIPCIÓN

Eliminación de dióxido de carbono a partir de gases de combustión

La presente invención se refiere a un procedimiento para la eliminación de dióxido de carbono a partir de corrientes gaseosas con bajas presiones parciales de dióxido de carbono, en especial para la eliminación de dióxido de carbono a partir de gases de combustión.

La eliminación de dióxido de carbono a partir de gases de combustión es deseable por diversos motivos, pero en especial para la reducción de la emisión de dióxido de carbono, que se considera causa principal del denominado efecto invernadero.

A escala industrial, para la eliminación de gases ácidos, como dióxido de carbono, a partir de corrientes de fluido, se emplean frecuentemente disoluciones acuosas de bases orgánicas, por ejemplo alcanolaminas, como agente de absorción. En este caso, en la disolución de gases ácidos se forman productos iónicos a partir de la base y los componentes de gas ácido. El agente de absorción se puede regenerar mediante calentamiento, descompresión a una presión más reducida, o arrastre por vapor, reaccionando los productos iónicos para dar gases ácidos y/o destilándose los gases ácidos por medio de vapor. Tras el proceso de regeneración se puede reutilizar el agente de absorción.

Gases de combustión presentan presiones parciales de dióxido de carbono muy reducidas, ya que generalmente producen una presión próxima a la presión atmosférica, y contienen típicamente un 3 a un 13 % en volumen de dióxido de carbono. Para alcanzar una eliminación eficaz de dióxido de carbono, el agente de absorción debe presentar una elevada afinidad con gas ácido, lo que significa generalmente que la absorción de dióxido de carbono se desarrolla por vía fuertemente exotérmica. Por otra parte, una elevada afinidad con gas ácido ocasiona un gasto de energía elevado en la regeneración del agente de absorción.

La EP-A 879 631 describe un procedimiento para la eliminación de CO₂ a partir de un gas de combustión mediante contacto del gas de combustión a presión atmosférica con una disolución de amina acuosa. La disolución de amina contiene una amina secundaria y una amina terciaria, respectivamente en una concentración de un 10 a un 45 % en peso.

La US-A 6 165 433 se refiere a la eliminación de dióxido de carbono a partir de una corriente gaseosa, cuya presión parcial de dióxido de carbono asciende a 10 psia o menos, bajo empleo de un disolvente, que contiene agua, un 5 a un 35 % en peso de una amina rápida, y un 5 a un 50 % en peso de una amina lenta. Aminas rápidas son monoetanolamina, dietanolamina, piperazina y diisopropilamina. Aminas lentas son metildietanolamina, trietanolamina, y aminas con impedimento estérico, como 2-amino-2-metil-1-propanol.

La WO 02/07862 describe un procedimiento y un líquido de lavado para la desacidificación de una corriente de fluido. El líquido de lavado contiene una alcanolamina alifática terciaria y un activador, como 3-metilaminopropilamina. No se menciona el tratamiento de corrientes de fluido con bajas presiones parciales de dióxido de carbono.

La WO 2005/087350 da a conocer un procedimiento para la eliminación de dióxido de carbono a partir de gases de combustión con un agente de absorción líquido, que contiene una amina alifática terciaria y un activador, como 3-metilaminopropilamina. La amina alifática terciaria presentará una entalpía de reacción $\Delta_R H$ de reacción de protonación, que es mayor que la de metildietanolamina. El agente de absorción contendrá un 20 a un 60 % en peso de amina alifática terciaria, y un 1 a un 10 % en peso de activador.

La invención toma como base la tarea de indicar un procedimiento que permita una eliminación sensible de dióxido de carbono a partir de corrientes gaseosas con bajas presiones parciales de dióxido de carbono, y en el que sea posible la regeneración del agente de absorción, con gasto de energía relativamente reducido.

El problema se soluciona mediante un procedimiento según la reivindicación 1.

El agente de absorción empleado según la invención contiene una concentración de activador (B) claramente elevada frente a la WO 2005/087350. Es sorprendente que de este modo se pueda reducir el gasto de energía para la regeneración del agente absorbente. Habitualmente se parte de que concentraciones de activador ejercen una influencia negativa sobre la demanda de energía.

Un activador preferente es 3-metilaminopropilamina (MAPA).

Como alcanolaminas alifáticas terciarias (A) son apropiadas, por ejemplo, metildietanolamina (MDEA), metildiisopropanolamina y n-butildietanolamina, de los cuales son preferentes metildietanolamina y

metildiisopropanolamina en la mayor parte de los casos. Como componente (A) se pueden emplear también mezclas de diversas alcanolaminas alifáticas terciarias.

La suma de concentraciones de (A) y (B) en el agente de absorción asciende preferentemente a 2,8 hasta 6,3 mol/l, en especial 3 a 6 mol/l.

- 5 La proporción molar de (B) respecto a (A) se sitúa preferentemente en el intervalo de 1 : 2,5 a 1,3 : 1, en especial 1 : 2 a 1,1 : 1.

10 Las aminas alifáticas se emplean en forma de sus disoluciones acuosas. Las disoluciones pueden contener adicionalmente disolventes físicos, que son seleccionados, por ejemplo, entre ciclotetrametilsulfona (Sulfolan) y sus derivados, amidas de ácido alifáticas (acetilmorfolina, N-formilmorfolina), pirrolidonas N-alquiladas, y correspondientes piperidonas, como N-metilpirrolidona (NMP), carbonato de propileno, metanol, dialquiléteres de polietilenglicoles, y mezclas de los mismos.

En tanto estén presentes, en el procedimiento según la invención, además de dióxido de carbono, habitualmente se eliminan también otros gases ácidos, como por ejemplo H₂S, SO₂, CS₂, HCN, COS, disulfuros o mercaptanos, a partir de la corriente gaseosa.

- 15 En el caso de la corriente gaseosa se trata en general de una corriente gaseosa que se forma de la siguiente manera:

- a) oxidación de sustancias orgánicas, por ejemplo gases de combustión o humo (flue gas),
- b) compostaje y almacenaje de desechos que contienen sustancias orgánicas, o
- c) descomposición bacteriana de sustancias orgánicas.

20 La oxidación se puede llevar a cabo bajo aparición de llamas, es decir, como combustión convencional, o como oxidación sin aparición de llamas, por ejemplo en forma de una oxidación u oxidación parcial catalítica. Sustancias orgánicas, que se someten a combustión, son habitualmente combustibles fósiles, como carbón, gas natural, petróleo, bencina, diesel, refinados o queroseno, biodiesel, o desechos con un contenido en sustancias orgánicas. Sustancias de partida de oxidación (parcial) catalítica son, por ejemplo, metanol o metano, que se puede hacer reaccionar para dar ácido fórmico o formaldehído.

25 Desechos que se someten a la oxidación, al compostaje o almacenaje, son típicamente basura doméstica, desechos de material sintético o basura embalada.

30 La combustión de sustancias orgánicas se efectúa casi siempre en instalaciones de combustión habituales con aire. El compostaje y almacenaje de desechos que contienen sustancias orgánicas se efectúa en general en depósitos de basura. El gas de escape, o bien el aire de escape, de tales instalaciones se puede tratar conforme al procedimiento según la invención.

35 Como sustancias orgánicas para descomposición bacteriana se emplean habitualmente estiércol, paja, purín, lodo activado, residuos de fermentación y similares. La descomposición bacteriana se efectúa, por ejemplo, en instalaciones de gas de estiércol habituales. El aire de escape de tales instalaciones se puede tratar ventajosamente conforme al procedimiento según la invención.

El procedimiento es apropiado también para el tratamiento de gases de combustión de células de combustible o instalaciones de síntesis químicas, que se sirven de una oxidación (parcial) de sustancias orgánicas.

40 Además, el procedimiento según la invención se puede aplicar naturalmente también para tratar gases fósiles no sometidos a combustión, como gas natural, por ejemplo los denominados gases coal-seam, es decir, en el transporte de gases procedentes de carbón; que se reúnen y se comprimen.

En general, estas corrientes gaseosas contienen menos de 50 mg/m³ de dióxido de azufre en condiciones normales.

Los gases de partida pueden presentar la presión que corresponde aproximadamente a la presión del aire ambiental, es decir, presión normal, o una presión que diverge de la presión normal en hasta 1 bar.

45 Para la puesta en práctica del procedimiento según la invención comprenden al menos una columna de lavado, por ejemplos cargas, columnas de empaquetadura y platos, y/u otros absorbedores, como contactores de membrana, lavadores de corriente radial, lavadores de chorro, lavadores Venturi y lavadores de pulverizado por rotación. El

tratamiento de la corriente de gas con el agente de absorción se efectúa en este caso preferentemente en una columna de lavado en contracorriente. En este caso, la columna de lavado se alimenta en general en la zona inferior, y el agente de absorción en la zona superior de la columna.

5 La temperatura del agente de absorción asciende en general aproximadamente a 30 hasta 70°C en el paso de absorción, en el caso de empleo de una columna, a modo de ejemplo 30 a 60°C en la cabeza de la columna, y 40 a 70°C en el fondo de la columna. Se obtiene un gas producto pobre en componentes gaseosos ácidos, es decir, empobrecido en éstos componentes (gas acompañante), y un agente de absorción cargado con componentes ácidos.

10 A partir del agente de absorción cargado con los componentes gaseosos ácidos se puede liberar el dióxido de carbono en un paso de regeneración, obteniéndose un agente de absorción regenerado. En el paso de regeneración se reduce la carga del agente de absorción, y el agente de absorción regenerado obtenido se devuelve preferentemente al paso de absorción a continuación.

En general se regenera el agente de absorción cargado mediante

a) calentamiento, por ejemplo a 70 hasta 110°C,

15 b) descompresión,

c) destilación con un fluido inerte,

o una combinación de dos o la totalidad de estas medidas.

20 Por regla general, el agente de absorción cargado se calienta para la regeneración, y el dióxido de carbono se separa, por ejemplo, en una columna de desorción. Antes de introducir el agente de absorción regenerado de nuevo en el absorbedor, se enfría a una temperatura de absorción apropiada. Para aprovechar la energía obtenida en el agente de absorción regenerado caliente es preferente calentar previamente el agente de absorción cargado fuera del absorbedor, mediante intercambio de calor con el agente de absorción regenerado caliente. Mediante el intercambio de calor se lleva el agente de absorción cargado a una temperatura más elevada, de modo que en el paso de regeneración es necesario un empleo de energía más reducido. Mediante el intercambio de calor se puede efectuar ya una regeneración parcial del agente de absorción cargado bajo liberación de dióxido de carbono. La corriente de fase mixta gaseoso-líquida obtenida se conduce a un recipiente de separación de fases, del cual se extrae el dióxido de carbono; la fase líquida se conduce a la columna de destilación para la regeneración completa del agente de absorción.

30 Antes del tratamiento con agente de absorción según la invención, el gas de humo se somete preferentemente a un lavado con un líquido acuoso, en especial con agua, para enfriar y humedecer (extinguir) el gas de humo. En el lavado se pueden eliminar también partículas de polvo o impurezas gaseosas, como dióxido de azufre.

La invención se explica más detalladamente por medio de la figura adjunta y el siguiente ejemplo.

La figura 1 es una representación esquemática de una instalación apropiada para la puesta en práctica del procedimiento según la invención.

35 Según la figura 1, un gas de combustión apropiado, tratado previamente, que contiene dióxido de carbono, se pone en contacto en contracorriente con el agente de absorción regenerado, que se alimenta a través del conducto de agente de absorción 5, en un absorbedor 3. El agente de absorción elimina dióxido de carbono mediante absorción a partir del gas de combustión; en este caso, a través de un conducto de gas de escape 7 se obtiene un gas puro pobre en dióxido de carbono. A través de un conducto de agente de absorción 9 y una válvula de estrangulamiento 11 se alimenta el agente de absorción cargado con dióxido de carbono a una columna de desorción 13. En la parte inferior de la columna de desorción 13 se calienta y se regenera el agente de absorción cargado por medio de un calentador (no representado). El dióxido de carbono liberado en este caso abandona la columna de desorción 13 a través del conducto de gas de escape 15. A continuación, el agente de absorción regenerado se alimenta de nuevo a la columna de absorción 3 por medio de una bomba 17, a través de un cambiador de calor 19.

45 **Ejemplo**

Este ejemplo se basa en la eliminación de CO₂ a partir de una corriente de fluido, simulada por medio del software de simulación. Las bases de este método de simulación se describen en N. Aspiron, Nonequilibrium Rate-Based Simulation of Reactive Systems: Simulation Model, Heat Transfer, and Influence of Film Discretization, Ind. Eng. Chem. Res.; 2006; 45, 2054-2069.

ES 2 368 091 T3

La simulación se basa en las siguientes suposiciones:

agente de absorción: mezcla de agua/MDEA/MAPA con un 40 % en peso de contenido en amina total;

gas de alimentación: contenido en CO₂ 12,9 % en moles, temperatura 47°C, presión 1,1 bar (absoluta),

temperatura de agente de absorción: 45°C;

5 90 % de eliminación de CO₂.

10 Se parte de una conexión absorbedor-desorbedor sencilla con recuperación de calor interna en un calefactor de contracorriente, en el que se emplea la disolución caliente regenerada para el calentamiento de la disolución más fría cargada. La diferencia de temperatura entre ambas corrientes asciende a 10°C en el extremo frío del calefactor de contracorriente. La desorción se lleva a cabo en un rectificador a 2,5 bar. Columna de absorbedor con 17 m de altura de empaquetadura (tipo IMTP 50), desorbedor 10 m de altura de empaquetadura (tipo IMTP 50).

Los equilibrios de fases se calcularon con el modelo Pitzer (K. S. Pitzer, Activity Coefficients in Electrolyte Solutions 2nd ed., CRC-Press, 1991, capítulo 3, Ion Interaction Approach: Theory, los parámetros se adaptaron a medidas de equilibrio de fases en el sistema CO₂/H₂O/MDEA/MAPA).

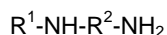
15 Se varió la composición del agente de absorción y se determinó la demanda de energía de regeneración necesaria en cada caso. Se halló que a una concentración de activador de un 16 % en peso de MAPA se requería sólo un 89 % de la energía de evaporación y un 69 % de la cantidad de circulación de disolvente, en comparación con una disolución con un 10 % en peso de concentración de activador. Ambos ejemplos son según la invención.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la eliminación de dióxido de carbono a partir de una corriente gaseosa, en la que la presión parcial del dióxido de carbono en la corriente de gas asciende a menos de 200 mbar, poniéndose en contacto la corriente gaseosa con un agente de absorción líquido, que comprende una disolución acuosa

5 (A) de una alcanolamina terciaria alifática, y

(B) un activador de la fórmula general



donde R¹ representa alquilo con un 1 a 6 átomos de carbono, y R² representa alquileo con 2 a 6 átomos de carbono,

10 ascendiendo la suma de concentraciones de A y B en el agente de absorción a 2,8 hasta 6,3 mol/l, y situándose la proporción molar de B respecto a A en el intervalo de 1 : 2,5 a 1,3 : 1.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, tratándose de 3-metilaminopropilamina en el caso del activador.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, siendo seleccionada la amina alifática terciaria A entre metildietanolamina, metildiisopropanolamina y n-butildietanolamina.

15 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, ascendiendo la suma de concentraciones de A y B en el agente de absorción a 3 hasta 6 mol/l.

5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, situándose la proporción molar de B respecto a A en el intervalo de 1 : 2 a 1,1 : 1.

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, procediendo la corriente de gas

20 a) de la oxidación de sustancias orgánicas,

b) del compostaje o almacenaje de materiales de desecho que contienen sustancias orgánicas, o

c) de la descomposición bacteriana de sustancias orgánicas.

7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, regenerándose el agente de absorción cargado mediante

25 a) calentamiento,

b) descompresión,

c) destilación con un fluido inerte,

o una combinación de dos o la totalidad de estas medidas.

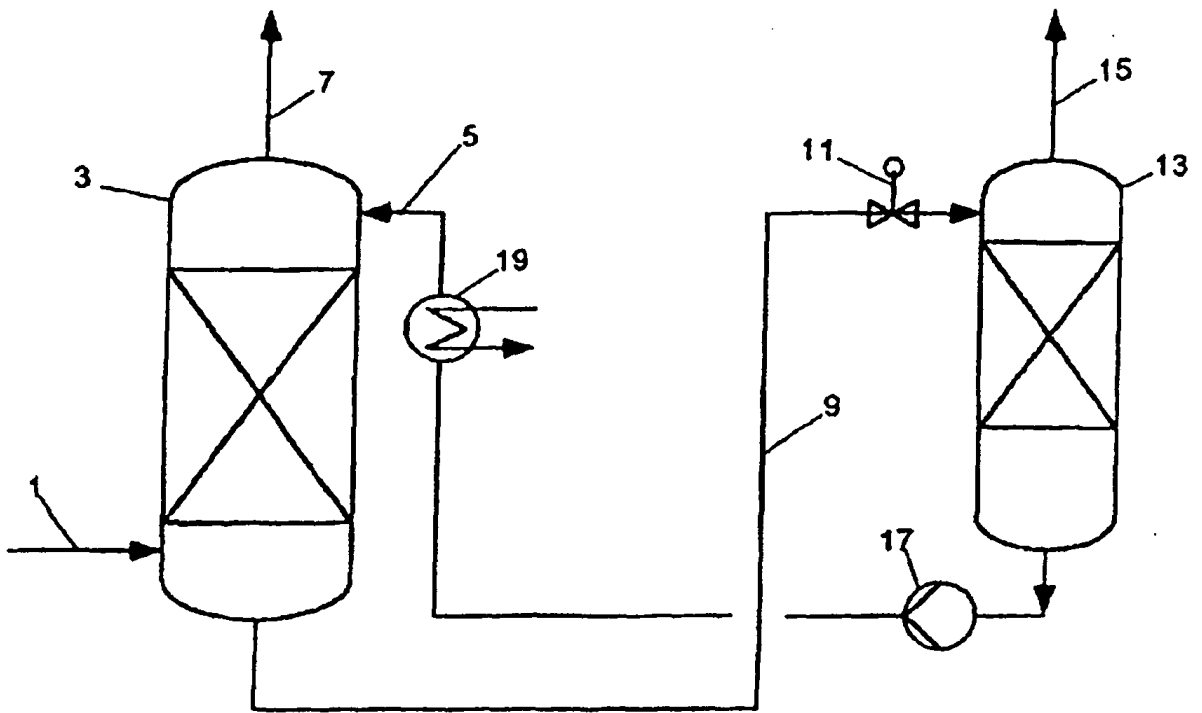


Figura 1