



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 301 394**

② Número de solicitud: 200602861

⑤ Int. Cl.:
B01D 53/14 (2006.01)
B01D 53/62 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

② Fecha de presentación: **31.10.2006**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **16.06.2008**

Fecha de la concesión: **18.09.2009**

④ Fecha de anuncio de la concesión: **07.10.2009**

④ Fecha de publicación del folleto de la patente:
07.10.2009

⑦ Titular/es:
**Universidade de Santiago de Compostela
Edificio CACTUS-Campus Sur
15782 Santiago de Compostela, A Coruña, ES**

⑦ Inventor/es: **Navaza Dafonte, José Manuel;
Gómez Díaz, Diego y
Vázquez Orgeira, Lucía**

⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Uso de disoluciones acuosas de glucosamina para la eliminación de dióxido de carbono (CO₂) y otros gases ácidos.**

⑤ Resumen:

Uso de disoluciones acuosas de glucosamina para la eliminación de dióxido de carbono (CO₂) y otros gases ácidos, neutralizando el medio ácido mediante la adición de medio básico, permitiendo la eliminación en equipos de contacto gas-líquido de una corriente gaseosa, mediante un proceso de absorción acompañada de reacción química.

ES 2 301 394 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP.

ES 2 301 394 B2

DESCRIPCIÓN

Uso de disoluciones acuosas de glucosamina para la eliminación de dióxido de carbono (CO₂) y otros gases ácidos.

5 Uso de disoluciones acuosas de glucosamina para la eliminación de dióxido de carbono y otros gases ácidos (SH₂ y SO₂) mediante reacción química que consiste en un proceso de absorción acompañado de reacción química.

Estado de la técnica

10 Los procesos de absorción siguen siendo una herramienta muy poderosa e importante en la separación, eliminación y purificación de corrientes gaseosas (Idem, R. *et al.*. Pilot Plant Studies of the CO₂ Capture Performance of Aqueous MEA and Mixed MEA/MDEA Solvents at the University of Regina CO₂ Capture Technology Development Plant and the Boundary Dam CO₂ Capture Demonstration Plant. *Industrial and Engineering Chemistry*. 45 (2006) 2414-2420. De todas maneras, estos procesos cada vez están sometidos a mayores requerimientos, tanto sobre la eficacia de eliminación o secuestro, como sobre los aspectos medioambientales.

15 La absorción se define como el proceso en el cual uno o más componentes se transfiere de una fase gas a una líquida. La operación de absorción puede ser clasificada, en base a la naturaleza de la interacción entre el absorbente y el absorbato, en dos tipos: (a) absorción física, en la cual el componente absorbido es el más soluble en la fase líquida y (b) absorción química, la cual se caracteriza por el desarrollo de una reacción química entre componentes gaseosos que son absorbidos y un componente de la fase líquida, para dar lugar a uno o más productos.

20 La eliminación o separación de gases ácidos, más concretamente de dióxido de carbono de corrientes gaseosas, tiene gran aplicación e importancia en las industrias petroquímica y de gas natural. Además, las tendencias y normativas actuales inducen desarrollar procesos o técnicas de control y eliminación de CO₂ como objetivo fundamental para evitar el calentamiento global del planeta.

25 En el tipo de industrias y procesos anteriormente comentados, son ampliamente utilizadas disoluciones acuosas de aminas, predominantemente monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) y metildietanolamina (MDEA) (C-H. Liao, M.-H. Li. Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of monoethanolamine + N-methyl-diethanolamine. *Chemical Engineering Science* 57 (2002) 4569 - 4582). También la mezcla de estas aminas parece ser una posibilidad interesante debido a ciertos efectos exaltadores de la reacción química de estos compuestos con el dióxido de carbono, pero aun no están siendo aplicadas industrialmente (J. Xiao, C.-W. Li, M.-H. Li. Kinetics of absorption of carbón dioxide into aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol + monoethanolamine. *Chemical Engineering Science* 55 (2000) 161-175). Los problemas principales que acompañan a esta metodología están relacionados con la gran cantidad de energía que hay que aportar, pero sobre todo la naturaleza de los compuestos empleados, ya que provocan procesos de corrosión sobre los equipos industriales, e implican elevadas medidas de seguridad en la operación y, posteriormente a ésta, adoptar estrategias de eliminación de residuos.

30 Otra metodología utilizada para la separación de dióxido de carbono es el empleo de disoluciones acuosas alcalinas, como por ejemplo de carbonato sódico o potásico.

35 En la presente solicitud de patente se propone un absorbente con novedosa aplicación para la eliminación/separación de dióxido de carbono mediante el empleo de disoluciones acuosas de glucosamina que aportan ventajas medioambientales, de manejo y operación respecto a las tecnologías actuales, y que no disminuye la velocidad de eliminación de dióxido de carbono.

40 Las principales ventajas de este procedimiento para la eliminación/separación de dióxido de carbono están relacionadas, en primer lugar, con los principios de la química verde, en la cual se emplean sistemas medioambientalmente más beneficiosos; y, en segundo lugar, respecto a la seguridad en todos los procedimientos a nivel industrial.

45 Respecto al primer aspecto, el medioambiental, comentar que los sistemas actualmente empleados tienen ciertas deficiencias medioambientalmente hablando, sobre todo en el caso de la posterior eliminación de las disoluciones de aminas, las cuales requieren procedimientos más exhaustivos y costosos para su eliminación/degradación.

50 Respecto a la segunda ventaja, la cual incide en la seguridad, se relaciona con la información mostrada en la Tabla 1, en la cual se listan las características de distintas aminas empleadas frecuentemente en procesos industriales de eliminación/separación de dióxido de carbono en relación a sus fichas de seguridad y la comparación con el compuesto aminado propuesto. Como se puede observar, la glucosamina no muestra ningún peligro, así como tampoco existe ninguna frase de riesgo o de seguridad que deba ser tenida en cuenta, lo cual disminuye costes en distintos aspectos: seguridad, transporte, equipamiento, etc., en relación a sistemas más problemáticos respecto al uso de sustancias mas complicadas en su manipulación y que requieren medidas extraordinarias. Asimismo, esto aporta un factor importante sobre la tranquilidad de los trabajadores y su seguridad laboral. Esto no sucede en el caso de aminas comúnmente empleadas para la separación de dióxido de carbono y gases ácidos, como las que se muestran en la Tabla 1, ya que como se puede ver, deben ser tenidas en cuenta distintas consideraciones de riesgo, dentro de las cuales se encuentran efectos nocivos al contacto con la piel, ojos, ingestión o daños severos a la salud por exposición prolongada, y respecto a la seguridad, como por ejemplo, el uso de prendas adecuadas para manos, ojos y cara.

ES 2 301 394 B2

TABLA 1

Características de riesgo y seguridad de las aminas empleadas comúnmente en la actualidad y de glucosamina

5

10

15

20

25

	Etanolamina (MEA)	Dietanolamina (DEA)	Metildietanolamina (MDEA)	Glucosamina (GA)
	C-Corrosivo	X _n -Dañino	X _i -Irritante	-----
Frases R (Riesgo)	20/21/22 34	22 38 41 48/22	36	-----
Frases S (Seguridad)	26 36/37/39 45	26 36/37/39 46	24	-----

30

35

40

C-Corrosivo; X_n-Dañino; X_i-Irritante;

Frases R: 20/21/22 (Perjudicial por inhalación, contacto con la piel e ingestión); 34 (Provoca quemaduras); 22 (Perjudicial por ingestión); 38 (Provoca irritación de la piel); 41 (Riesgo de daño severo de los ojos); 48/22 (Perjudicial debido a daño severo de la salud por exposición prolongada debido a ingestión); 36 (Provoca irritación de los ojos).

Frases S: 26 (En caso de contacto con los ojos, lávense abundantemente con agua y acúdase a asistencia médica); 36/37/39 (Emplear prendas de protección adecuadas, guantes y protección para los ojos y la cara); 45 (En caso de accidente o de malestar acúdase a asistencia médica inmediatamente); 46 (En caso de ingestión acúdase a asistencia médica inmediatamente mostrando la etiqueta del producto); 24 (Evitar el contacto con la piel).

45

Todas las ventajas anteriormente comentadas, tienen gran importancia, porque son ventajas a mayores, debido a que las disoluciones acuosas de glucosamina muestran velocidades de eliminación de dióxido de carbono de igual o incluso ligeramente mayores que las disoluciones de aminas empleadas en la actualidad para estos procesos a nivel industrial.

50

Equipos experimentales y procedimiento

55

60

Los estudios llevados a cabo para realizar los experimentos que demuestran la validez de la invención se han desarrollado en dos equipos concretos, pero las disoluciones acuosas de glucosamina provocan la eliminación de gases ácidos en cualquiera de los equipos que pongan en contacto la fase gas con la líquida (disoluciones acuosas de glucosamina) empleados en industria y en investigación. En este caso, el primer equipo empleado consiste en una célula de agitación (Figura 1), en el cual se han realizado estudios previos fijando el área de intercambio entre las dos fases. El segundo equipo en el que se probó la eficacia de las disoluciones acuosas de glucosamina para la eliminación de gases ácidos, consiste en un equipo de absorción de tipo industrial, que ha sido concretamente una columna de burbujeo (Figura 2). Este equipo se ha empleado con el fin de analizar como se comportan las disoluciones absorbentes objeto de la invención en un equipo similar a los empleados industrialmente.

65

La célula de agitación consistió en un reactor cilíndrico (diámetro = 12 cm; altura = 20 cm) de vidrio, con una capacidad de 300 mL, y dotado de agitación magnética. Dicho reactor ha sido termostatzado mediante su conexión a un termostato-criostato, lo cual ha permitido realizar experimentos a distinta temperatura. Los estudios en este equipo pretendieron determinar la velocidad de eliminación de dióxido de carbono en los instantes iniciales (método de las velocidades iniciales), por lo que se alimentó una cantidad inicial conocida de dióxido de carbono y se monitorizó el consumo de dióxido de carbono a lo largo del tiempo.

ES 2 301 394 B2

El otro equipo empleado (Figura 2), equipo industrial a nivel planta piloto, ha consistido en una columna de burbujeo de tipo cilíndrica (diámetro = 7 cm; altura = 150 cm). En este caso, el modo en el que se ha operado ha sido cargando 2,4 litros de disolución de amina y posteriormente alimentando continuamente una corriente de dióxido de carbono y analizando la cantidad de gas absorbido (eliminado). La fase gas se ha alimentado a través de un difusor de un solo orificio que ha permitido la formación de burbujas de los gases ácidos en el seno de la fase líquida.

Ambos equipos estaban dotados de medidores-controladores de caudal para gases (Brooks Instruments 5850S), con los que se consiguió por un lado alimentar un caudal constante de corriente gaseosa a la columna de burbujeo y además hacer un seguimiento temporal de la corriente de salida de tal manera que se pudiese conocer a que velocidad se producía la eliminación de gases ácidos mediante la absorción con reacción química en las disoluciones acuosas de glucosamina. Asimismo, la presión de la fase gas ha sido determinada mediante medidores de presión TESTO 520 antes de entrar en el reactor y a la salida de éste.

Los equipos anteriormente expuestos han permitido realizar procesos de eliminación en un amplio rango de variables de operación (caudal de gas, concentración de glucosamina, presión y temperatura). Concretamente, la concentración de glucosamina empleada ha sido como máximo de $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Ejemplo

Eliminación de dióxido de carbono mediante absorción con reacción química en disoluciones acuosas de glucosamina en un reactor tipo columna de burbujeo y comparación con disoluciones acuosas de aminas actualmente empleadas

Se han realizado distintos experimentos de absorción de dióxido de carbono en distintos líquidos absorbentes que han consistido en disoluciones acuosas de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de las distintas aminas.

A diferencia de las otras aminas, en la preparación de las disoluciones de glucosamina para su uso en los procesos de eliminación de dióxido de carbono, se hace necesario un paso previo en el cual se procede a neutralizarlas en el caso de que este compuesto venga suministrado en forma ácida, como es el caso de la glucosamina empleada. Para ello se añade la cantidad necesaria de disolución concentrada de NaOH ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, por ejemplo) hasta conseguir un pH similar al de las disoluciones acuosas de las otras aminas (seguimiento mediante un pHmetro).

El proceso de absorción de dióxido de carbono en las distintas fases líquidas absorbentes se ha realizado en un equipo industrial a nivel planta piloto, concretamente una columna de burbujeo cilíndrica con las siguientes características geométricas (diámetro = 7 cm; altura = 150 cm). El volumen de fase líquida que se introdujo en la columna fue de 2,4 litros. El gas de entrada (dióxido de carbono puro 99,995% de pureza), fue alimentado a la columna por la parte inferior a través de un único orificio de entrada. El caudal de entrada de fase gas fue de $18 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ que fue controlado y mantenido constante mediante un controlador másico (Brooks Instruments). La cantidad de dióxido de carbono absorbido y la velocidad a la cual se producía dicha absorción fue determinada mediante la medición del caudal de fase gas de salida, el cual fue determinado mediante otro medidor másico (Brooks Instruments) y por un medidor de burbuja, con el fin de asegurar la fiabilidad de la toma de datos experimentales.

Las condiciones de presión y temperatura a lo largo del experimento fueron de 1 atmósfera y 25°C .

La Figura 3 muestra los resultados experimentales obtenidos de velocidad de eliminación de dióxido de carbono, empleando la columna de burbujeo dentro de la cual se situaron las disoluciones de las distintas aminas.

Se observan dos resultados de gran interés: (a) que la disolución de glucosamina elimina dióxido de carbono a una velocidad igual o mayor en todos los casos que las disoluciones de las otras aminas, y (b) que la cantidad máxima que es capaz de eliminar la disolución de glucosamina es también del orden de magnitud que las otras disoluciones ensayadas.

Breve descripción de las figuras

Figura 1. Equipo de absorción de célula de agitación para el estudio de procesos de absorción de gases en líquidos.

Figura 2. Equipo de absorción dotado de una columna de burbujeo para la eliminación de dióxido de carbono en disoluciones acuosas de glucosamina.

Figura 3. Velocidad de eliminación de dióxido de carbono. Comparación de aminas comerciales con disoluciones de glucosamina. Caudal de gas = $18 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$. (○) [GA] = $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (basificada a pH ~ 11 similar al pH de las otras disoluciones de aminas empleadas en este experimento); (●) [MEA] = $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (□) [DEA] = $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (■) [MDEA] = $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

REIVINDICACIONES

5 1. Uso de disoluciones acuosas de glucosamina para la eliminación de dióxido de carbono (CO₂) y otros gases ácidos (SH₂ y SO₂) mediante reacción química que comprende un proceso de absorción acompañado de reacción química.

10 2. Uso de disoluciones acuosas de glucosamina, según la reivindicación 1, que comprende una etapa previa de eliminación de los protones que se encuentran protonando el compuesto aminado, la glucosamina, mediante la adición de medio básico, preferentemente hidróxido sódico.

3. Uso de disoluciones acuosas de glucosamina, según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** por disoluciones acuosas de glucosamina en el rango de concentración de hasta 0,4 mol·L⁻¹.

15 4. Uso de disoluciones acuosas de glucosamina, según las reivindicaciones anteriores, que comprende la reducción del contenido en dióxido de carbono y otros gases ácidos presentes en la alimentación a un sistema de contacto gas-líquido en procesos y emisiones industriales.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

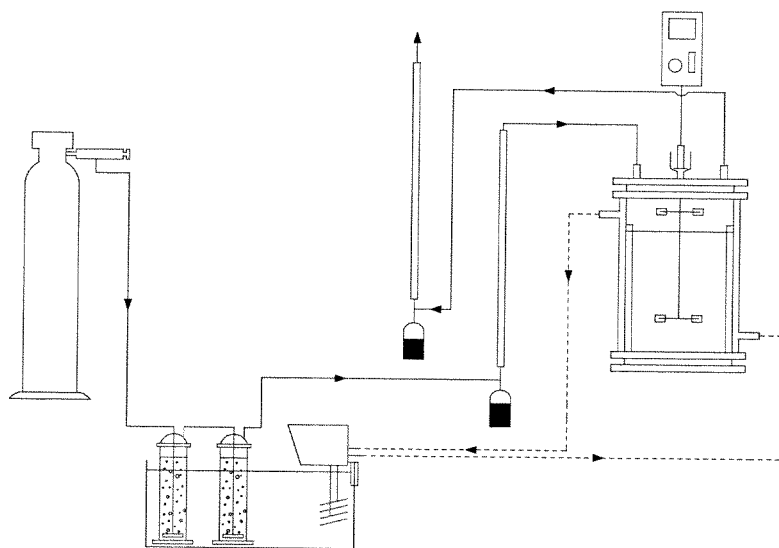


Figura 1.

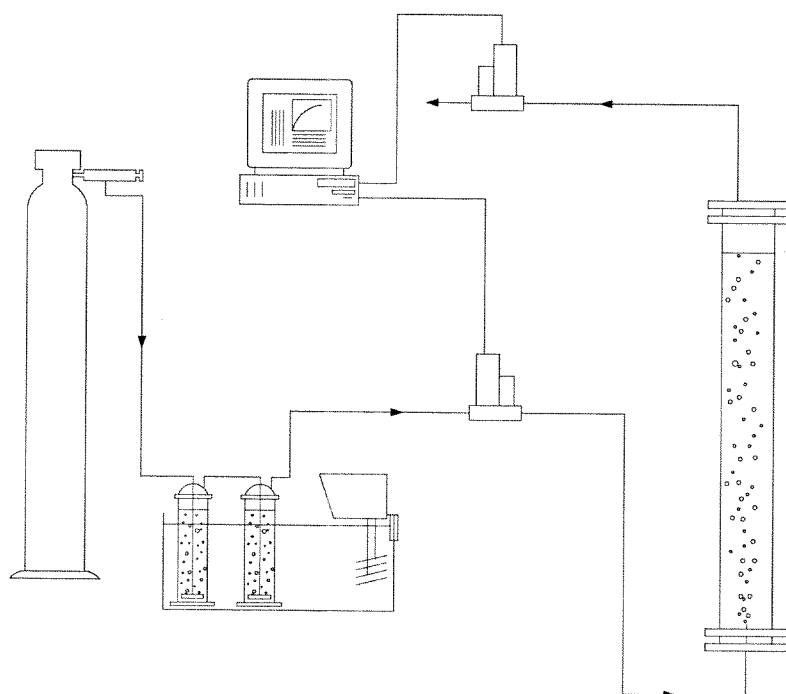


Figura 2.

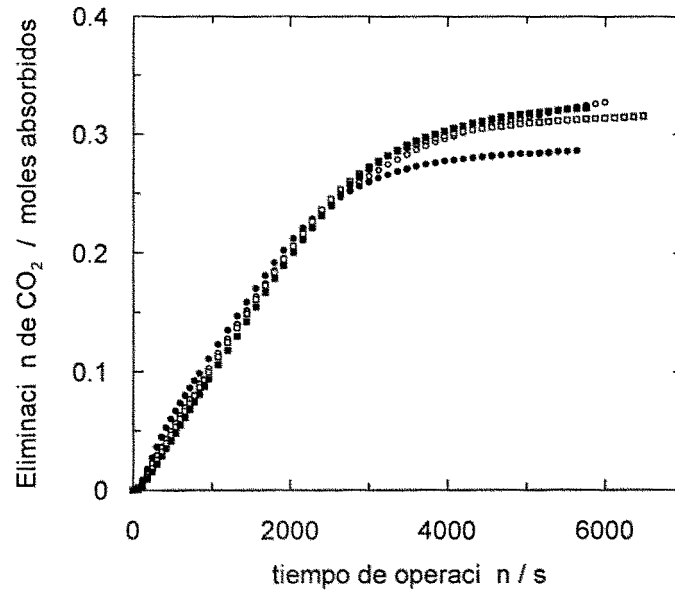


Figura 3.



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 301 394

② Nº de solicitud: 200602861

③ Fecha de presentación de la solicitud: 31.10.2006

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **B01D 53/14** (2006.01)
B01D 53/62 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	GOMEZ-DIAZ D. et al., Carbon dioxide absorption in glucosamine aqueous solutions, Chemical Engineering Journal, 122, 1 septiembre 2006, páginas 81-86.	1-4
A	US 4434144 A (GIAMMARCO) 28.02.1984	1-4
A	US 4895670 A (SARTORI) 23.01.1990	1-4
A	GB 1543748 A (BASF) 04.04.1979	1-4
A	ES 2054049 T3 (ELF AQUITAINE) 01.08.1994	1-4

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
23.05.2008

Examinador
M. Ojanguren Fernández

Página
1/1