

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 100**

51 Int. Cl.:

B01D 53/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2006 E 06841335 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **24.09.2008 EP 1971413**

54 Título: **Proceso para la recuperación de dióxido de carbono**

30 Prioridad:

12.12.2005 EP 05027111

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

17.01.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (50.0%)
67056 LUDWIGSHAFEN, DE y
JGC CORPORATION (50.0%)**

72 Inventor/es:

**LICHTFERS, UTE;
ASPRION, NORBERT;
CLAESSEN, MARK;
UMINO, HIROSHI y
TANAKA, KOJI**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 394 100 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para la recuperación de dióxido de carbono.

La presente invención se relaciona con un proceso para la recuperación de dióxido de carbono a partir de corrientes gaseosas que contienen dióxido de carbono, en donde el dióxido de carbono se recupera a una presión por encima de la presión atmosférica.

El gas natural producido en un campo de gas usualmente contiene una cantidad apreciable de dióxido de carbono. Con el fin de reducir el coste del transporte dicho gas natural desde su sitio de producción hasta un lugar de consumo remoto, y de ajustar su valor calorífico al estándar en el lugar de consumo, algo de dióxido de carbono se retira previamente de este para producir gas natural refinado con un contenido reducido de dióxido de carbono.

A escala industrial, las soluciones acuosas de bases orgánicas, por ejemplo alcanolaminas, se utilizan frecuentemente como fluidos de absorción para retirar dióxido de carbono de las corrientes gaseosas. Cuando se disuelve el dióxido de carbono, los productos iónicos se forman a partir de la base y el dióxido de carbono. El fluido de absorción se puede regenerar mediante expansión a una presión menor, o depuración, con los productos iónicos que retro-reaccionan para liberar el dióxido de carbono y/o el dióxido de carbono que se depura mediante vapor. El fluido de absorción se puede reutilizar después del proceso de regeneración. Las alcanolaminas comunes utilizadas en la remoción de impurezas de gas ácido de corrientes de gas de hidrocarburo comprenden monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA), dietiletanolamina (DEEA), diisopropilamina (DIPA), aminoetoxietanol (AEE) y metildietanolamina (MDEA).

Convencionalmente, el dióxido de carbono separado del gas natural en el sitio de producción se utiliza rara vez. Es decir, dicho dióxido de carbono se ha descargado directamente en la atmósfera o se ha utilizado raramente como un gas de inyección para la recuperación de crudo terciario en un campo petrolero. De acuerdo con lo anterior, se ha dado poca consideración a la presión del dióxido de carbono separado mediante el proceso de refinación mencionado anteriormente.

En años recientes, el calentamiento global debido a un aumento en el dióxido de carbono atmosférico se ha llegado a considerar como un problema. De acuerdo con lo anterior, la presente situación es tal que el dióxido de carbono separado de la forma descrita anteriormente se puede presurizar con el fin de inyectarlo en un acuífero subterráneo para el propósito de almacenamiento permanente o para utilizarlo positivamente para el propósito de la recuperación mejorada de crudo.

Sin embargo, a pesar del hecho que se trata gas natural a alta presión, el dióxido de carbono separado de gas natural mediante un proceso convencionalmente empleado tiene una presión baja cercana a presión atmosférica. Esto es desventajoso porque, para el propósito descrito anteriormente de almacenamiento permanente o recuperación mejorada de crudo, el dióxido de carbono se puede presurizar de una baja presión a una presión de aproximadamente 150 bar (presión absoluta) que se requiere para inyección.

La técnica anterior describe diversos procesos en los que el dióxido de carbono se recupera a una presión mayor que la presión atmosférica. Una ventaja para llevar a cabo la etapa de regeneración por encima de la presión atmosférica es que se pueden eliminar las etapas de compresión a baja presión.

Sin embargo, el documento EP-A 768 365 enseña un proceso para la remoción de dióxido de carbono altamente concentrado de gas natural de alta presión que comprende una etapa de absorción para poner en contacto gas natural que tiene una presión de 30 kg/cm² (presión absoluta 30 bar) o más con gas-líquido con un fluido de absorción; y una etapa de regeneración para calentar el fluido de absorción rico en dióxido de carbono sin despresurizarlo, por lo cual se libera dióxido de carbono de alta presión. Ejemplos específicos del fluido de absorción mencionado en esta referencia son una solución acuosa de N-metildietanolamina (MDEA), una solución acuosa de trietanolamina y una solución acuosa de carbonato de potasio. Se indica que estas soluciones pueden tener un promotor de absorción CO₂ (por ejemplo piperazina) agregado a estas.

El documento US 6,497,852 describe un proceso de recuperación de dióxido de carbono al absorber preferencialmente dióxido de carbono de una corriente de carga en un fluido absorbente líquido, presurizando la corriente resultante a una presión suficiente para permitirle a la corriente alcanzar la parte superior en el depurador a una presión de 35 psia (presión absoluta 2.4 bar) o más, y depurar dióxido de carbono de la corriente en el depurador a una presión de 35 psia (presión absoluta 2.4 bar) o más. El fluido absorbente es preferiblemente una solución acuosa de alcanolamina. Ejemplos específicos mencionados son monoetanolamina, dietanolamina y N-metildietanolamina.

El documento WO 2004/082809 describe un proceso para la remoción de un gas ácido de una corriente de carga gaseosa que comprende una etapa de regeneración de calentar el fluido de absorción rico en gas ácido a una

5 presión mayor que la presión atmosférica. El fluido de absorción comprende una solución acuosa de alquilaminas terciarias seleccionadas de diaminas, triaminas y tetraminas tales como tetrametiletilenodiamina, tetraetiletilenodiamina, tetrametil-1,3-propanodiamina, tetraetil-1,3-propanodiamina, tetrametil-1,3-butanodiamina, tetrametil-1,4-butanodiamina, tetraetil-1,3-butanodiamina, tetraetil-1,4-butanodiamina, pentametildietilenotriamina, pentaetildietilenotriamina, pentametildipropilenotriamina y pentametil-(2-aminoetil)-1,3-propanetriamina o hexametiltrietilentetramina y hexaetiltriilentetramina. Se reivindica que estas aminas tienen una alta estabilidad en la temperatura de calentamiento de la etapa de regeneración y tienen una alta carga de gas ácido. Sin embargo, estas aminas muestran pobres índices de transferencia de dióxido de carbono.

10 El documento WO 2005/009592 se relaciona con un proceso de regeneración de gas ácido que se conduce bajo una presión que excede 50 psia (presión absoluta 3.5 bar) y no excede 300 psia (presión absoluta 20 bar). La corriente de gas separada que emerge del regenerador se comprime y se inyecta en un reservorio de subsuperficie. El fluido de absorción como se ejemplifica en los ejemplos de trabajo consiste de 43 % en peso de N-metildietanolamina (MDEA) y 57 % en peso de agua.

15 El documento WO 03/076049 enseña un líquido de lavado para desacidificar las corrientes gaseosas, que contienen 3-dimetilamino-1-propanol y una amina secundaria como un activador. La referencia sugiere que el líquido de absorción que se va a regenerar mediante destello a una presión de 1 a 2 bar (presión absoluta) o mediante depuración en una presión de 1 a 3 bar (presión absoluta).

20 El documento US 5,348,714 describe un líquido absorbente para capacidad de absorción mejorada para CO₂ en un gas, el líquido de absorción comprende una mezcla de una o más aminas de alcohol terciario y un activador de absorción CO₂.

25 Entre mayor sea la presión en la que se recupera el dióxido de carbono en la etapa de regeneración, mayor será la temperatura a la que se debe calentar el fluido de absorción rico en dióxido de carbono con el fin de liberar el dióxido de carbono y regenerar el fluido de absorción. Las altas temperaturas poseen tensión térmica en el fluido de absorción. Se ha encontrado que, con los procesos conocidos empleando soluciones acuosas de alcoholamina, la capacidad de absorción del fluido de absorción se deteriora a largo plazo y no se recupera completamente en la regeneración. Es probable que las aminas presentes en el fluido de absorción experimenten gradualmente descomposición térmica.

Es un objeto que subyace a la invención especificar un fluido de absorción y un proceso para desacidificar corrientes gaseosas, la capacidad de absorción del fluido de absorción se mantiene a largo plazo.

30 En un primer aspecto, la invención proporciona un proceso para la recuperación de dióxido de carbono, que comprende:

a) una etapa de absorción para poner en contacto una corriente de carga gaseosa que contiene dióxido de carbono en gas-líquido con un fluido de absorción, por lo cual por lo menos una porción del dióxido de carbono presente en la corriente gaseosa se absorbe en el fluido de absorción para producir (i) una corriente gaseosa refinada que tiene un contenido reducido de dióxido de carbono y (ii) un fluido de absorción rico en dióxido de carbono,

35 b) una etapa de regeneración para tratar el fluido de absorción rico en dióxido de carbono a una presión de más de 3 bar (presión absoluta) con el fin de liberar dióxido de carbono y regenerar un fluido de absorción de dióxido de carbono que se recicla para uso en la etapa de absorción, en donde el fluido de absorción es una solución acuosa de amina que contiene una amina de alcohol alifática terciaria seleccionada del grupo que consiste de N-etildietanolamina, 2-(dietilamino)-etanol, 3-(dimetilamino)-1-propanol, y 3-(dietilamino)-1-propanol, y una cantidad efectiva de un promotor de absorción de dióxido de carbono y una cantidad efectiva de un promotor de absorción de dióxido de carbono.

40 La amina de alcohol alifático terciario muestra menos de 5 % de descomposición cuando una solución acuosa de la amina de alcohol alifático terciario en una concentración de 4 mol/l se mantiene durante 300 horas bajo una condición de equilibrio de vapor-líquido a una temperatura de 162 °C y una presión total de 6.3 bar (presión absoluta) bajo co-existencia de la solución acuosa y dióxido de carbono.

45 Los presentes inventores prevén una prueba para evaluar la adecuabilidad de una amina de alcohol alifática terciaria en el proceso de la invención. Esta prueba implica el mantenimiento de una solución acuosa de la amina de alcohol alifático terciario (sin la adición de un promotor de absorción de dióxido de carbono) en una concentración de 4 mol/l de la amina de alcohol alifático terciario durante 300 horas bajo un condición de vapor-líquido a una temperatura de 162 °C y una presión total de 6.3 bar (presión absoluta) bajo co-existencia de la solución acuosa y dióxido de carbono. Las muestras se retiran de la solución acuosa al inicio y después del periodo de 300 horas y se analizan, por ejemplo, mediante cromatografía de gas. La cantidad de la amina no alterada se calcula de las señales adecuadas. Las aminas adecuadas muestran la descomposición de menos de 5 % en peso de la amina original,

preferiblemente menos de 3 % en peso. La prueba se describe en más detalle en los ejemplos de trabajo que siguen.

5 La prueba de estabilidad de acuerdo con la invención se conduce en la presencia de dióxido de carbono altamente concentrado. De forma sorprendente, la estabilidad térmica de las aminas alcohólicas como se determina bajo estas condiciones puede ser significativamente diferente de la estabilidad térmica en la ausencia de dióxido de carbono. Por lo tanto, la prueba de acuerdo con la invención permite la evaluación válida de la estabilidad de aminas alcohólicas bajo las condiciones encontradas en la etapa de regeneración del medio en regeneración a alta presión de fluidos de absorción ricos en dióxido de carbono.

10 El fluido de absorción contiene una amina de alcohol alifática terciaria diferente a N-metildietanolamina. Se ha mostrado una amina de alcohol terciaria es superior a la amina de alcohol primaria y secundaria en términos de estabilidad bajo condiciones de alta temperatura y alta presión de dióxido de carbono.

15 Se ha encontrado que una amina de alcohol alifática terciaria contiene, en su estructura molecular, un átomo de nitrógeno que se sustituye por más de una unidad estructural 2-hidroxietilo, o un átomo de nitrógeno que se sustituye por una unidad estructural 2-hidroxietilo y una unidad estructural metilo, tal como, por ejemplo N-metildietanolamina (MDEA), tiene estabilidad térmica limitada en el proceso definido anteriormente.

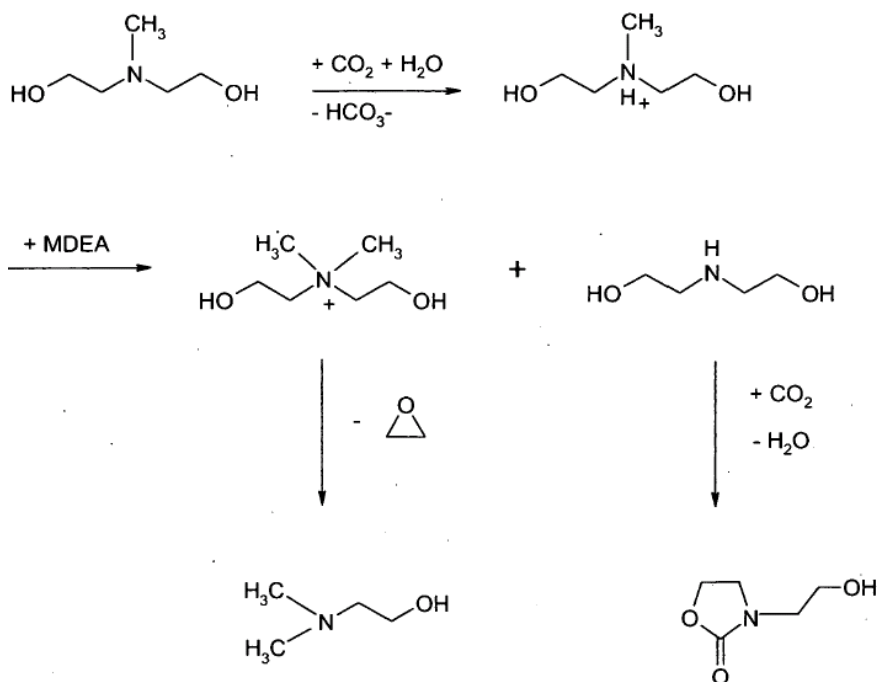
Las aminas de alcohol alifáticas terciarias útiles son N-etildietanolamina (2-[etil-(2-hidroxietil)-amino]-etanol, EDEA), 2-(dietilamino)-etanol (N,N-dietiletanolamina, DEEA), 3-(dimetilamino)-1-propanol (DMAP), y 3-(dietilamino)-1-propanol.

20 Una amina alcohólica alifática terciaria particularmente preferida que se va a utilizar en la presente invención es 3-(dimetilamino)-1-propanol (DMAP). Otra amina alcohólica alifática terciaria preferida es 2-(dietilamino)-etanol (N,N-dietiletanolamina, DEEA).

25 Es útil designar el carbono que lleva nitrógeno como α y los átomos de carbono adyacentes a este como β . Se asume que, una vez el átomo de nitrógeno se ha llegado a protonar o cuaternizar, el reemplazo o sustitución del nitrógeno en el carbono α mediante un reactivo nucleófilo está implicado en las reacciones de degradación. La naturaleza de los sustituyentes, si existen, en los carbonos β tiene una influencia en la facilidad de dicha sustitución nucleófila. Se considera que un grupo hidroxilo en el carbono β , tal como está presente en la unidad estructural 2-hidroxietilo, media tal ataque nucleófilo. Consideramos adicionalmente que el número de unidades estructurales de hidroxietilo unidas a un átomo de nitrógeno se relaciona con la estabilidad de las alcohólicas. Los compuestos que incorporan los átomos de nitrógeno que se sustituyen por más de una unidad estructural 2-hidroxietilo son más susceptibles a la descomposición. De otra parte, si el carbono β lleva, además del grupo hidroxilo, un grupo alquilo, tal como, por ejemplo, en la unidad estructural 2-hidroxipropilo, el efecto β del grupo hidroxilo se reduce mediante el efecto estérico del grupo alquilo. De acuerdo con lo anterior, una unidad estructural 2-hidroxipropilo o una unidad estructural 2-hidroxibutilo es una unidad estructural hidroxialquilo preferida en el contexto de esta invención.

35 El efecto de mediación de la unidad estructural 2-hidroxietilo también es, por lo menos en parte, atribuible a facilidad con la que se forma una estructura cíclica de 3 miembros intermediaria. Cuando las estructuras cíclicas de 4 miembros se forman menos fácilmente, una unidad estructural 3-hidroxipropilo no tiene efecto de mediación significativo. Por lo tanto, una unidad estructural 3-hidroxipropilo es una unidad estructural hidroxialquilo preferida en el contexto de esta invención. Actualmente, se ha mostrado mediante los experimentos que cuando el 3-(dimetilamino)-1-propanol se expone a suficiente tensión térmica, la unidad estructural 3-hidroxipropilo se libera como alcohol alilo diferente a una estructura cíclica de 4 miembros.

40 Sin desear estar limitado por la teoría, se considera que las etapas iniciales de la degradación MDEA se pueden ilustrar mediante el siguiente esquema de reacción:



5 Así, se protona inicialmente una molécula MDEA mediante un protón ácido de ácido carbónico que se forma a partir de dióxido de carbono y agua. La molécula MDEA protonada luego se puede transferir a uno de sus residuos metilo a otra molécula de MDEA para producir un catión di(2-hidroxietyl) dimetilamonio y una molécula de dietanolamina. El catión así formado puede eliminar una molécula de óxido de etileno (que a su vez puede reaccionar con una molécula de agua para producir una molécula de etilenglicol). La dietanolamina puede reaccionar con dióxido de carbono para formar la estructura cíclica de 5 miembros de 3-(2- hidroxietyl) 1,3-oxazolid-2-ona que experimenta descomposición adicional.

10 El fluido de absorción utilizado en el proceso de la invención contiene adicionalmente una cantidad efectiva de un promotor de absorción de dióxido de carbono. El promotor de absorción se selecciona usualmente de aminas primarias o secundarias, preferiblemente aminas secundarias, y sirve para acelerar la captación de dióxido de carbono mediante la formación del intermedio de una estructura de carbamato. Ejemplos específicos de los promotores de absorción útiles incluyen piperazina, 2-metilpiperazina, N-metilpiperazina, N-etilpiperazina, N-hidroxietyl piperazina, N-(2-aminoetyl) piperazina, homopiperazina, piperidina y morfolina.

15 En general, el fluido de absorción contiene 20 a 60 % en peso, preferiblemente 25 a 55 % en peso, de la amina de alcohol alifático terciario.

En general, el fluido de absorción contiene 0.5 a 20 % en peso, preferiblemente 1 a 15 % en peso, del promotor de absorción de dióxido de carbono.

20 La corriente de carga gaseosa puede ser una corriente de carga gaseosa de alta presión, por ejemplo, una corriente de gas natural de alta presión o corriente de gas de síntesis. Alternativamente, la corriente de carga gaseosa puede ser una corriente de carga gaseosa de baja presión, por ejemplo una corriente de gas de combustión de una estación eléctrica o refinera. Corriente de carga gaseosa de alta presión significa una corriente gaseosa que tiene una presión de 10 bar (presión absoluta) o más, por ejemplo de 10 bar a 150 bar. Se entiende que la corriente de carga gaseosa de baja presión tiene una presión de o cerca a la presión atmosférica.

25 Además del dióxido de carbono, la corriente gaseosa puede comprender otros gases ácidos, en particular sulfuro de hidrógeno (H₂S), y/o SO₂, CS₂, HCN, COS, disulfuros o mercaptanos. Si están presentes, estos componentes ácidos, por lo menos en parte, se retiran de la corriente gaseosa junto con el dióxido de carbono cuando la corriente gaseosa se somete a tratamiento mediante el proceso de acuerdo con la invención.

30 Preferiblemente, la cantidad de dióxido de carbono en la corriente de carga gaseosa a alta presión está en el rango de 1 a 95 % por volumen. Típicamente una corriente de gas natural de alta presión no refinada comprende 1 a 40 % por volumen dióxido de carbono, preferiblemente 5 a 25 % por volumen, por ejemplo, 10 a 15 % por volumen. En forma adecuada, la cantidad de sulfuro de hidrógeno en la corriente de gas natural de alta presión no refinada es por lo menos 0.02 % por volumen (por lo menos 200 ppmv). Cuando la corriente de gas natural de alta presión refinada

se transporta a través del poliducto, por ejemplo, en una estación eléctrica que genera electricidad o en un sistema de distribución de gas doméstico, si se desea reducir la cantidad de dióxido de carbono en la corriente de gas natural de alta presión refinada a un nivel de menos de 3 % por volumen, preferiblemente menos de 2% por volumen. Preferiblemente, la cantidad de dióxido de carbono en la corriente de gas natural de alta presión refinada se puede reducir adicionalmente utilizando el proceso de la presente invención. Por ejemplo, cuando la corriente de gas natural de alta presión refinada que se va a emplear como una corriente de carga en una unidad de procesamiento criogénico para generar el gas natural licuificado (LNG), se desea reducir la cantidad de dióxido de carbono en la corriente de gas natural de alta presión refinado a un nivel de menos de 100 ppmv, preferiblemente a un nivel de 50 ppmv o menos. En ambos casos, se prefiere reducir la cantidad de sulfuro de hidrógeno en la corriente de gas natural de alta presión refinado a un nivel de menos de 10 ppmv, más preferiblemente 4 ppmv o menos.

La cantidad de dióxido de carbono en la corriente de carga gaseosa de baja presión es por lo menos 1.5 % por volumen. Preferiblemente, la cantidad de dióxido de carbono en la corriente gaseosa de baja presión refinada se reduce a un valor de menos de 100 ppmv, más preferiblemente 50 ppmv o menos.

En la etapa de absorción la corriente de carga gaseosa que contiene dióxido de carbono se pone en contacto con gas-líquido con el fluido de absorción. Para este fin se puede emplear cualquier absorbente adecuado. El absorbente puede contener medios de contacto tales como bandejas, lechos empacados u otros dispositivos de contacto que proporcionan contacto íntimo entre la corriente gaseosa y el líquido de absorción. La corriente gaseosa se puede introducir en la sección inferior del absorbente y pasa a la parte superior del absorbente. El fluido de absorción se puede introducir en la parte superior del absorbente y pasa a la parte inferior del absorbente contracorriente a la corriente gaseosa.

En la etapa de absorción, la temperatura del fluido de absorción no debe exceder 100 °C, debido a que a temperaturas mayores la carga obtenible de dióxido de carbono es menor y, de manera general, las altas temperaturas provocan corrosión indeseada. La etapa de absorción, como una regla, se lleva a cabo a una temperatura de la parte superior del absorbente de 60 ° a 80 °C, a la temperatura que puede ser tan alta como 95 °C. La etapa de absorción también se puede llevar a cabo a temperaturas menores, por ejemplo de 40 °C hacia arriba; sin embargo, dichas temperaturas bajas resultan en un consumo aumentado de energía, particularmente si la regeneración se lleva a cabo mediante depuración. La temperatura de la parte inferior del absorbente no debe ser mayor de 100 °C.

En la etapa de regeneración el fluido de absorción rico en dióxido de carbono se trata con el fin de liberar dióxido de carbono (y otros gases acídicos, si están presentes en la corriente de carga gaseosa) y regenerar un fluido de absorción de dióxido de carbono que se recicla para uso en la etapa de absorción. La etapa de regeneración requiere calentamiento del fluido de absorción rico en dióxido de carbono, normalmente a una temperatura por encima de 130 °C, preferiblemente por encima de 150 °C.

Cuando se conduce la etapa de absorción a una presión mayor (normalmente en el tratamiento de una corriente de carga gaseosa de alta presión), la etapa de regeneración comprende normalmente expansión o destello del fluido de absorción rico en dióxido de carbono de la alta presión que prevalece en el absorbedor a una presión menor. La expansión de la presión se puede llevar a cabo, por ejemplo, utilizando una válvula de estrangulación. Adicionalmente, o alternativamente, el fluido de absorción se puede pasar a través de una turbina de expansión que puede dirigir un generador y producir energía eléctrica. En esta etapa de destello, se liberan preferiblemente gases inertes, tales como los componentes absorbidos de la corriente de carga gaseosa.

Cuando se conduce la etapa de absorción a una baja presión (normalmente en el tratamiento de una corriente de carga gaseosa de baja presión), el fluido de absorción rico en dióxido de carbono se puede presurizar a por lo menos la presión utilizada en la etapa de regeneración, antes de que el fluido de absorción rico en dióxido de carbono entre en la etapa de regeneración.

Preferiblemente, la etapa de regeneración comprende la depuración del líquido de absorción con un fluido inerte. Para este propósito el líquido de absorción y un medio de depuración (se prefiere un gas inerte caliente, nitrógeno o vapor) se pasan en forma contracorriente a través de una columna de desorción suministrada con envases sueltos, empaques o placas dispuestos.

Antes de ser cargado en el absorbedor, el fluido de absorción débil de dióxido de carbono usualmente se pasa a un intercambiador de calor y se lleva a la temperatura requerida para la etapa de absorción. El calor retirado del fluido de absorción regenerado que deja la columna de depuración se puede utilizar para pre-calentar el fluido de absorción rico en dióxido de carbono que deja la etapa de absorción.

De acuerdo con lo anterior, la etapa de regeneración se conduce a una presión de más de 3 bar, preferiblemente de más de 3 bar a 10 bar, por ejemplo de 3.5 bar a 10 bar.

Preferiblemente, la corriente que comprende el dióxido de carbono que se libera durante la etapa de regeneración se descarga en una zona subterránea con el propósito de almacenamiento. Por ejemplo, la corriente que comprende el dióxido de carbono se puede inyectar en una formación subterránea que lleva hidrocarburo, en particular, una formación subterránea que lleva crudo para el almacenamiento y/o recuperación mejorada de crudo. La corriente gaseosa liberada requerirá presurizar a una presión que es suficientemente alta para permitir inyección en una zona subterránea. Una ventaja para llevar a cabo la etapa de regeneración por encima de presión atmosférica es que se pueden eliminar las etapas de baja presión de compresión. Por ejemplo, llevar a cabo la etapa de regeneración en una presión de 5 bar (presión absoluta) permite por lo menos una etapa de compresión que se va a eliminar, mientras se lleva a cabo la etapa de regeneración en una presión de 9 bar que tiene el potencial de eliminar hasta 2 etapas de compresión cuando se compara con liberar el gas ácido a presión atmosférica.

La invención ahora se describirá en más detalle sobre la base de las figuras que acompañan y los ejemplos adelante.

FIGURA 1 muestra una disposición preferida para llevar a cabo los procesos de la invención; y

FIGURA 2 muestra la disposición utilizada para evaluar la estabilidad térmica de soluciones de amina de alcohol acuosas en la presencia de dióxido de carbono.

Con referencia a la FIGURA 1, la corriente de carga gaseosa, que es, por ejemplo, gas natural en una presión de aproximadamente 50 bar y comprende gases ácidos tales como H_2S , CO_2 y COS , se pasa por medio de una línea de carga 1 en una columna de absorción 2. La columna de absorción 2 asegura el contacto íntimo de la corriente de carga gaseosa con un fluido de absorción. El fluido de absorción se introduce por medio del conducto de carga 3 en la región superior de la columna de absorción 2 y se pasa en contracorriente a la corriente de carga gaseosa.

La corriente gaseosa está sustancialmente libre de los constituyentes de gas ácido que salen de la columna de absorción 2 por medio de un absorbente superior 4.

El fluido de absorción rico en dióxido de carbono sale de la columna de absorción 2 por medio del conducto 5 y pasa en la región superior de una columna de expansión 6. En la columna de expansión 6, la presión del fluido de absorción se reduce repentinamente a aproximadamente 5 a 9 bar de tal manera que los componentes más livianos de la corriente gaseosa se pueden evaporar del fluido de absorción. Estos componentes se pueden quemar o hacer recircular hasta la columna de absorción 2. El fluido de absorción sale de la primera columna de expansión 6 por medio del conducto 8 en la parte inferior de la columna, mientras que los componentes vaporizados de la corriente gaseosa se retiran por medio del conducto 7 en la parte superior de la columna de expansión 6.

El fluido de absorción luego pasa en la columna 10. El dióxido de carbono liberado en la columna 10 sale de la columna en la parte superior de la misma. Un condensador de reflujo 11 con recipiente de recolección 12 hace recircular las gotas de fluido de absorción atrapadas hacia la columna 10. El dióxido de carbono se retira por medio del conducto 13 y se puede comprimir por medio de un dispositivo de compresión 19 y se introduce por medio del conducto 20 en un dispositivo de almacenamiento. Parte del fluido de absorción regenerado que sale de la parte inferior de la columna 10 se calienta por medio de rehervidor 18 y se hace recircular dentro de la columna 10.

El fluido de absorción regenerado que sale de la parte inferior de la columna 10 se bombea por medio de una bomba 16 a través de un intercambiador de calor 9 cuando este sirve para precalentar el fluido de absorción rico en dióxido de carbono que pasa a través del conducto 8. El fluido de absorción regenerado luego puede pasar al enfriador débil opcional 21 en donde se ajusta adicionalmente su temperatura. El fluido de absorción entra a la columna de absorción 2 por medio del conducto 3. El fluido de absorción fresco se puede complementar en la línea 17.

Con referencia a la FIGURA 2, la disposición utilizada para evaluar la estabilidad térmica de las soluciones de amina de alcohol acuosas comprenden un recipiente de reacción 1 (que tiene volumen de aproximadamente 1 litro), equipado con un agitador de paleta accionado eléctricamente 2, un conducto de entrada de gas 3 con válvula de control de presión 4, un conducto de purga de gas 5 con válvula 6, y una termocupla 7. El recipiente de reacción 1 se puede mantener a una temperatura controlada por medio de un calentador transparente (no mostrado) ajustado a la superficie del recipiente. Las muestras se pueden retirar de los contenidos de los recipientes de reacción por medio del conducto de muestra 8. Las señales de presión y temperatura se pueden cargar continuamente en un registrador de datos (no mostrado) por medio de las líneas de datos eléctricas 9 y 10.

Ejemplo 1

Se utiliza una disposición como se muestra en la FIGURA 2 para las pruebas de estabilidad térmica. Para un experimento típico, se ponen 600 ml de la solución de amina de la concentración de amina deseada en el autoclave con agitación. El autoclave y el líquido se purgan con gas CO_2 al presurizar alternamente y despresurizar el autoclave (0 a 5 bar por encima de atmosférica) con CO_2 diez veces. El autoclave se calienta gradualmente y se

ES 2 394 100 T3

mantiene a la temperatura deseada. Se purga CO₂ depurado y la presión se mantiene a la presión deseada. Se enfría el vapor de agua evaporada a 5 °C y el agua condensada se pone en reflujo en el autoclave. Después se estabiliza la temperatura y la presión en el autoclave a los valores deseados, se inicia la serie de la prueba de degradación. El procedimiento preparativo antes de la serie de la prueba toma aproximadamente 30 minutos.

- 5 Se retiran los líquidos de muestra del autoclave a intervalos apropiados y se analizan mediante cromatografía de gas.

La serie de la prueba de degradación se lleva a cabo a una temperatura de 162 °C y una presión (presión absoluta) de 6.3 bar durante 300 horas. No se agrega el promotor de absorción de dióxido de carbono.

- 10 Las condiciones utilizadas para cromatografía de gas son como sigue: Modelo: Shimadzu GC-14A equipado con una columna capilar TC- 5 (30 m mediante 0.32 mm ID, GL Sciences Inc., Tokyo, Japón); Temperatura de columna: 40 °C (5 min)- 10 °C/min - 280 °C (15 min); Gas portador: He; Volumen de inyección de muestra: 1 µl; Detector: FID.

Los resultados se resumen en la tabla 1 adelante. C₀ denota la concentración de amina al inicio del experimento; c denota la concentración de amina no alterada después de 300 horas.

Tabla 1: Estabilidad térmica de las aminas de alcohol alifáticas terciarias a 162 °C y 6.3 bar

Amina	C ₀ [mol/l]	C/C ₀	Degradación [%]
MEA*	3	0.68	32
DEA*	3	0.32	68
DIPA*	2	0.78	22
DMAP	4	0.99	1
MDEA*	4	0.94	6
DMEA*	4	0.96	4
DEEA	4	0.99	1
EDEA	4	0.99	1
DEAP	4	0.99	1

(continuación)

Amina	C ₀ [mol/l]	C/C ₀	Degradación [%]
*Ejemplos comparativos			
MEA denota 2-hidroxiethylamina (también denominado como Mono Etanol Amina)			
DEA denota bis(2-hidroxiethyl)amina (también denominado como dietanolamina)			
DIPA denota 1-(2-hidroxiisopropilamino)propan-2-ol (también denominado como diisopropanolamina)			
DMAP denota 3-dimetilamino-1-propanol MDEA denota 2-(2-hidroxiethyl-metil-amino)etanol (también denominado como N-metildietanolamina)			
DMEA denota 2-(dimetilamino)etanol (también denominado como N,N-dimetiletanolamina)			
DEEA denota 2-(diethylamino)etanol (también denominado como N,N-diethylanolamina)			
EDEA denota 2-[ethyl-(2-hidroxiethyl)-amino]-etanol (también denominado como N-ethyl dietanolamina)			
DEAP denota 3-diethylaminopropanol			

Los resultados muestran que la estabilidad de las aminas de alcohol primarias y secundarias (tales como MEA, DEA o DIPA) es significativamente inferior a aquellas de las aminas de alcohol terciarias. La prueba también muestra que MDEA (tiene dos unidades estructurales hidroxietilo en su átomo de nitrógeno) es menos estable que DMAP y DEAP (que tiene solo una unidad estructural 3-hidroxiisopropilo) o DMEA y DEEA (que tiene solo una unidad estructural 2-hidroxietilo). De manera sorprendente, aunque MDEA y EDEA tienen dos unidades estructurales hidroxietilo en sus átomos de nitrógeno respectivos, EDEA prueba ser más estable que MDEA. Esto puede contribuir al hecho que la abstracción o reemplazo de un grupo etilo (como se contiene en la molécula EDEA) procede con menos facilidad que aquella de un grupo metilo (como se contiene en la molécula MDEA).

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la recuperación de dióxido de carbono, que comprende:

- 5 a) una etapa de absorción para poner en contacto una corriente de carga gaseosa que contiene dióxido de carbono en gas-líquido con un fluido de absorción, por lo cual por lo menos una porción del dióxido de carbono presente en la corriente gaseosa se absorbe en el fluido de absorción para producir (i) una corriente gaseosa refinada que tiene un contenido reducido de dióxido de carbono y (ii) un fluido de absorción rico en dióxido de carbono,
- 10 b) una etapa de regeneración para tratar el fluido de absorción rico en dióxido de carbono a una presión de más de 3 bar (presión absoluta) con el fin de liberar dióxido de carbono y regenerar un fluido de absorción de dióxido de carbono que se recicla para uso en la etapa de absorción, en donde el fluido de absorción es una solución acuosa de amina que contiene una amina de alcohol alifática terciaria seleccionada del grupo que consiste de N-etildietanolamina, 2-(dietilamino)-etanol, 3-(dimetilamino)-1-propanol, y 3-(dietilamino)- 1-propanol, y una cantidad efectiva de un promotor de absorción de dióxido de carbono.
- 15 2. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 1, en donde el promotor de absorción de dióxido de carbono se selecciona del grupo que consiste de piperazina, 2-metilpiperazina, N-metilpiperazina, N-etilpiperazina, N-hidroxietil piperazina, N-(2-aminoetil) piperazina, homopiperazina, piperidina y morfolina.
3. Un proceso como se reivindica en las reivindicaciones 1 o 2, en donde el fluido de absorción contiene 20 a 60 % en peso de la amina de alcohol alifático terciario.
- 20 4. Un proceso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el fluido de absorción contiene 0.5 a 20 % en peso del promotor de absorción de dióxido de carbono.
5. Un proceso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la etapa de regeneración se lleva a cabo a una presión de más de 3 bar a 10 bar (presión absoluta).
6. Un proceso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el dióxido de carbono liberado se introduce dentro de un dispositivo de compresión.

Fig. 1

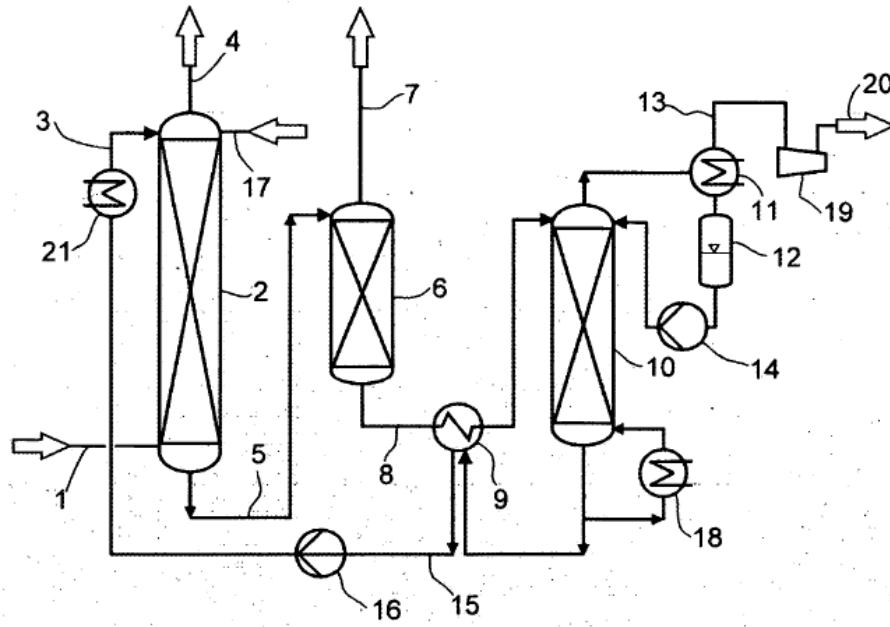


Fig. 2

