

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 437 745**

51 Int. Cl.:

B01D 53/14

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2010** **E 10754767 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2013** **EP 2480311**

54 Título: **Absorbente de dióxido de carbono**

30 Prioridad:

22.09.2009 NO 20093043

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

14.01.2014

73 Titular/es:

**AKER ENGINEERING & TECHNOLOGY AS
(100.0%)**

**P.O. Box 222
1326 Lysaker, NO**

72 Inventor/es:

**MEJDELL, THOR;
HOFF, KARL ANDERS;
JULIUSSEN, OLAV;
SVENDSEN, HALLVARD F.;
TOBIESEN, ANDREW y
VASSBOTN, TERJE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 437 745 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

Absorbente de dióxido de carbono

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para capturar CO₂ de un gas de combustión, y a un absorbente de amina mejorado para CO₂.

Antecedentes

La captura de CO₂ a partir de una mezcla de gases a escala industrial se ha conocido durante décadas, es decir, para la separación de gas natural y CO₂ a partir de pozos de gas subterráneos para proporcionar gas natural para exportar y CO₂ para devolver a la estructura subterránea.

La preocupación creciente sobre el medio ambiente y el efecto invernadero del CO₂ procedente de la combustión de combustibles fósiles ha suscitado un interés creciente en la captura de CO₂ a partir de puntos principales de emisión de CO₂, tales como las plantas térmicas de generación de energía.

El documento US 5.618.506 y el documento EP 0 558 019, ambos de The Kansai Electric Power Co., Inc., y Mitsubishi Jukogyo Kabushiki Kaisha, y las citaciones indicadas en el mismo, proporcionan un antecedente general de un procedimiento y absorbentes para la captura de CO₂.

Las plantas industriales que capturan CO₂ incluyen un absorbedor, en el que el absorbente líquido se pone en contacto en contracorriente con el gas objeto de tratamiento. Se extrae un gas "purificado" o de bajo contenido en CO₂ en la parte superior del absorbedor y se libera a la atmósfera, mientras que se extrae un absorbente rico en CO₂ a partir de la parte inferior del absorbedor. Se regenera el absorbente rico en una columna de regeneración en la que se separa el absorbente rico por medio de flujo en contracorriente con vapor que se genera por medio de calentamiento del absorbente regenerado en la parte inferior de la columna de regeneración. Se extrae el absorbente regenerado de la parte inferior de la columna de regeneración y se recicla al interior del absorbedor. Se extrae un gas rico en CO₂, que comprende principalmente vapor y CO₂ a partir de la parte superior de la columna de regeneración. Se trata el gas rico en CO₂ para retirar agua de manera adicional, y se comprime antes de enviar el CO₂ a deposición u otro uso.

No obstante, la captura de CO₂ es un procedimiento que demanda energía, ya que la unión del CO₂ al absorbente es una reacción exotérmica y la regeneración es una reacción endotérmica. Por consiguiente, se añade calor a la columna de regeneración para regenerar el absorbente y liberar el CO₂. Esta demanda de calor representa un coste de operación principal para una planta de captura de CO₂. Por tanto, se busca una reducción del requisito de calor para la regeneración del absorbente con el fin de reducir el coste de energía de la captura de CO₂.

Las aminas que tienen una reacción menos exotérmica cuando absorben CO₂, sin embargo, normalmente tienen cinéticas de reacción más lentas. Las cinéticas de reacción más lentas requieren un tiempo de contacto más prolongado entre el gas que contiene CO₂ y el absorbente. Un tiempo de contacto más prolongado requerirá un absorbedor más grande para manipular el mismo volumen de gas.

Se han sugerido muchas aminas diferentes y combinaciones como absorbentes para CO₂, teniendo las aminas diferentes capacidades de absorción de CO₂, véase por ejemplo las patentes anteriormente mencionadas. Ejemplos de aminas sugeridas para las disoluciones acuosas a usar como absorbentes son alcanolaminas tales como, por ejemplo, monoetanol amina (MEA), dietanol amina (DEA), trietanol amina, dimetildietanol amina, diisopropanol amina, diglicol amina, metil monoetanol amina (MMEA), 2-amino-2-metil-1propanol (AMP), 1-(2aminoetil)-piperazina (AEP). También se conoce la combinación de dos o más aminas que tengan características diferentes. Con frecuencia, las mezclas conocidas comprenden una amina que tiene un bajo calor de absorción y cinéticas de reacción lentas y una cantidad menor de una amina que es menos favorable en relación con el calor de absorción pero que tiene cinéticas de reacción rápidas, para combinar sus características favorables. El documento EP 875280, The Kansai Electric Power Co., Inc., describe el uso de AEP como promotor en un absorbente basado en AMP, ejemplificado con una solución acuosa de un 30 % en peso de AMP y un 1,5 % en peso de AEP.

MEA también se usa comúnmente como absorbente de referencia en ensayos para nuevos posibles absorbentes.

Las características del disolvente juegan un papel principal en la determinación por un lado de los tamaños de los equipos y por otro, en el requisito de energía del procedimiento. Se considera que los siguientes factores son los más importantes cuando se escoge un disolvente nuevo y más eficaz:

- La energía necesaria para regenerar el absorbente es una fracción principal del consumo de energía total para la captura de CO₂. Esta energía está relacionada con el **calor de absorción**, ya que es preciso revertir la reacción endotérmica que tiene lugar en el absorbedor por medio de la adición de calor en el cambiador de calor. Normalmente, un absorbente que tienen un calor de absorción más elevado dará como resultado una pérdida de calor más elevada que un absorbente que tenga un calor de absorción más bajo debido a la pérdida de calor en

el procedimiento como tal.

- La **capacidad cíclica** del disolvente como tal se define como la diferencia entre la concentración de CO₂ en el disolvente que abandona el absorbedor y el que abandona el cambiador de calor. Proporciona la cantidad de CO₂ que se puede absorber por m³ de disolvente que circula a través del procedimiento, dando como resultado, entre otros, una exigencia menor del cambiador de calor, un menor consumo de electricidad de las bombas y un posible dimensionado a la baja del equipo lo que, de nuevo, dará como resultado un coste de inversión menor.
- La **pérdida por evaporación** es un problema que surge con el uso de una sección de lavado de agua en la parte superior del absorbedor. Resulta deseable encontrar un reactivo con volatilidad baja o preferentemente despreciable, reduciendo de este modo o retirando por completo la necesidad de la sección de lavado con agua.
- La **solubilidad** en agua es un requisito importante. Algunas aminas con partes voluminosas no polares muestran una solubilidad limitada en agua. También algunas sales de amino ácido y soluciones de sales inorgánicas tienen propiedades similares, y esto puede conducir a la formación de precipitados.
- La **estabilidad química** es una propiedad importante del disolvente. Un problema con MEA es la vulnerabilidad frente a la degradación oxidativa cuando se produce la exposición a un gas de escape, véase por ejemplo "Catalyst and inhibitors for MEA oxidation", Sexton, Andrew J. y col, Energy Procedia 1 (2009), 1179-1185.
- Es importante que los propios disolventes, así como sus posibles productos de degradación exhiban una **corrosividad** limitada.
- La **formación de espuma** también es una propiedad no deseada. Ésta, si no se controla, puede conducir a la formación de conductos de gas y a una mala distribución del flujo de líquido en la torre de absorción, reduciendo de este modo su rendimiento de forma drástica.
- La **toxicidad y el impacto ambiental** del compuesto usado es una propiedad muy importante. La mayoría de las aminas tienen determinadas propiedades negativas tales como irritación cutánea. No obstante, se deben excluir los compuestos clasificados como tóxicos, especialmente considerando el despliegue potencial mundial de la tecnología.
- Finalmente, los **costes y la disponibilidad** juegan un papel importante en la evaluación. Tanto el coste como la disponibilidad son funciones de demanda en cierto sentido.

Se asume que el coste de energía es el coste variable predominante para una planta de captura de CO₂. El consumo de calor es una combinación de tres factores (calor de absorción, calor de separación y pérdida de calor sensible en el intercambiador de amina/amina). El coste de energía varía con el tipo de energía (temperatura baja, temperatura elevada, electricidad). El coste de energía es el parámetro económico más importante.

Existen varias relaciones diferentes que recientemente se han convertido en tópicos, relacionadas con la degradación de disolvente y el impacto ambiental en particular:

Debe apreciarse que los disolventes de baja solubilidad pueden requerir enfoques especiales para la tecnología del regenerador y el diseño. Existe una relación obvia entre la elevada volatilidad, que facilita un regenerador térmico simple a costa de un lavado con agua más difícil para el control de emisiones, y la baja volatilidad. La baja volatilidad es buena para el control de emisiones (lavado con agua más sencillo) pero requiere que el regenerador opere a vacío, y generalmente hace que la recuperación térmica sea más difícil y menos eficaz. Se sabe a partir de la literatura que los regeneradores térmicos pueden facilitar de manera adicional la degradación térmica en el propio regenerador.

El objetivo de la presente invención es proporcionar un absorbente mejorado y un procedimiento mejorado para la captura de CO₂ a partir de un gas que contiene CO₂ usando el absorbente, en el que los absorbentes mejorados tienen características mejoradas con respecto a los criterios mencionados anteriormente, en comparación con los absorbentes usados anteriormente, tal como el ejemplificado con el absorbente de referencia MEA. Específicamente, es un objetivo proporcionar un absorbente que tenga un requisito de energía bajo y buena estabilidad química. También es un objetivo proporcionar un procedimiento para el uso de nuevos absorbentes que haga uso de estas características y dé como resultado un consumo de energía más bajo con un impacto ambiental mínimo. Otros objetivos de la invención resultarán evidentes por medio de lectura de la descripción.

Sumario de la invención

De acuerdo con un primer aspecto, la presente invención se refiere a un absorbente de CO₂ mejorado que comprende una solución acuosa de 2-amino-2-metilpropanol (AMP) y 1-(2-aminoetil)-piperazina (AEP), en el que la concentración molar de AMP está entre 4,5 M y 2 M, y la concentración molar de AEP está entre 0,5 M y 2,5 M.

De acuerdo con un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para capturar CO₂ a partir de un gas de escape, en el que el gas de escape se pone en contacto con un absorbente líquido que comprende una solución acuosa de 2-amino-2-metilpropanol (AMP) y 1-(2-aminoetil)-piperazina (AEP), en el que la concentración molar de AMP está entre 4,5 M y 2 M, y la concentración molar de AEP está entre 0,5 M y 2,5 M.

Realizaciones específicas de los dos aspectos se indican en las reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es un dibujo de principio de una planta piloto usada para someter a ensayo absorbentes.

La Figura 2 es un gráfico que ilustra la exigencia específica del cambiador de calor como función de carga rica de absorbentes diferentes,

5 La Figura 3 es un dibujo de principio de un aparato para los experimentos de detección,

La Figura 4 es un gráfico que ilustra la tasa de absorción frente a la carga de CO₂ para diferentes disolventes,

La Figura 5 es un gráfico que ilustra la tasa de absorción frente a la carga de CO₂ para ejemplos comparativos,

La Figura 6 es un dibujo de principio de un aparato para medir el equilibrio de absorción a diferentes temperaturas,

10 La Figura 7 es un gráfico que ilustra la carga frente a la presión parcial de CO₂ a diferentes temperaturas, y

La Figura 8 es un gráfico que ilustra la degradación oxidativa de un absorbente de amina.

Descripción detallada de la invención

Con frecuencia, los criterios diferentes para la selección de disolventes como se ha descrito en la parte introductoria son contradictorios unos con otros. Con frecuencia, las selecciones para las mejoras con respecto a un criterio dan como resultado propiedades menos favorables con respecto a uno o más de los otros criterios.

15

Sorprendentemente, se ha encontrado que las combinaciones de 2-amino-2-metilpropanol (AMP) y 1-(2-aminoetil)-piperazina (AEP) dentro de las concentraciones individuales y las concentraciones relativas como viene indicado en las reivindicaciones adjuntas, tienen como resultado disolventes para la absorción de CO₂ que son especialmente favorables con respecto al requisito de energía para la regeneración de disolvente, la estabilidad química, la presión de vapor aceptable, el consumo térmico total del procedimiento, la capacidad cíclica y la cinética.

20

AMP es una amina impedida estéricamente que tiene un bajo calor de absorción, y elevada estabilidad química en el procedimiento. No obstante, reacciona de forma relativamente lenta. Es preferible que la concentración molar total de AMP y AEP del absorbente de CO₂ esté entre 3 M y 5 M, más preferentemente entre 3,5 M y 4,5 M, tal como aproximadamente 4 M.

25

La concentración de AMP puede, por ejemplo, estar entre 3 M y 2 M, más preferentemente entre 3 M y 2,5 M. AMP es una amina impedida estéricamente que tiene un bajo calor de absorción, y elevada estabilidad química en el procedimiento. No obstante, reacciona de forma relativamente lenta.

30

AEP es un absorbente de CO₂ que tiene una cinética muy rápida y es químicamente muy estable en la condición del procedimiento. AEP tiene baja volatilidad, lo que reduce las preocupaciones ambientales del compuesto. La concentración molar de AEP en un disolvente para la captura de CO₂ es preferentemente de entre 0,5 M y 2 M, más preferentemente de entre 0,8 M y 1,5 M, tal como de aproximadamente 1 M. Las soluciones acuosas concentradas de AEP son relativamente viscosas. La elevada viscosidad reduce las propiedades de absorción de CO₂ del disolvente. Una concentración molar de aproximadamente 1 M de AEP parece ser un compromiso razonable entre la viscosidad y la actividad de absorción.

35

El uso de AEP como promotor para un absorbente basado en AMP, mencionado en la parte introductoria de la descripción, se refiere al uso de una cantidad menor de AEP en una solución acuosa de AMP, ejemplificado con un 30 % en peso de AMP y 1,5 % en peso de AEP. Los porcentajes mencionados corresponden a aproximadamente 3,4 M de AMP y 0,1 M de AEP.

40

Un disolvente preferido actualmente para la captura de CO₂ es una solución acuosa de AMP 3 M y AEP 1 M, una solución que parece estar en buen compromiso entre la viscosidad y la actividad de absorción. Esta mezcla da como resultado una mezcla que tiene una capacidad de absorción en aproximadamente el mismo nivel que el disolvente de referencia más usado, MEA de un 30 % en peso (= 5M), debido a la actividad de absorción elevada de AEP que tiene dos grupos amina de absorción, un grupo de amina primaria y un grupo de amina secundaria. No se espera que la tercera, y el grupo de amina terciaria, proporcione contribución alguna a la absorción.

45

Se han llevado a cabo experimentos para investigar las propiedades del presente disolvente en comparación con otros disolventes conocidos para la captura de CO₂.

Ensayo en plantas piloto

Se llevaron a cabo los ensayos en una planta piloto 1 como se ilustra en la Figura 1.

50

Se introdujo un gas de escape artificial que principalmente consistía en nitrógeno, CO₂ y agua en el interior de un absorbedor 2 a través de una tubería 3 de gas de escape. Se pone el gas de escape en flujo en contracorriente con respecto a un absorbente objeto de ensayo en una zona de contacto 4 del absorbedor 2.

55

Se introduce el absorbente a través de una tubería de absorbente 5 en la parte superior del absorbedor, fluye a través de la sección de contacto y absorbe CO₂ a partir del gas de escape, y se recoge en la parte inferior del absorbedor 2. El absorbente rico en CO₂ recogido en la parte inferior del absorbedor se extrae a través de una tubería 6 de absorbente rico y se calienta en un intercambiador de calor 7 y un enfriador 8 antes de introducir el

absorbente en la parte superior de una zona de contacto 9 de un regenerador 10, donde el absorbente se pone en flujo en contracorriente con el vapor introducido en la parte inferior de la sección de contacto 9 para separar el absorbente para CO₂.

5 Se recoge el absorbente separado en la parte inferior del regenerador 10 y se extrae a través de una tubería de absorbente 11 y se introduce en un cambiador de calor 12, calentando el absorbente para producir vapor que se introduce en el interior del regenerador 10 a través de una tubería de vapor 13. Se extrae el absorbente regenerado, o pobre, a partir del cambiador de calor 12 a través de una tubería 14 de absorbente pobre y se enfría frente a un absorbente rico en el intercambiador de calor 7 antes de la introducción en el interior de un tanque 15 de mezcla y almacenamiento.

10 Se extrae el absorbente pobre a través de la tubería 5. Se controla la temperatura del absorbente en la tubería 5 por medio de un calentador 17 y un enfriador 18. Posteriormente, se filtra el absorbente a través de un filtro de carbono 19 y un filtro de partículas 20 antes de introducir el absorbente pobre en la parte superior de la sección de contacto del absorbedor como se ha descrito anteriormente.

15 Se recogen el CO₂ y el vapor en la parte superior del regenerador 10 y se extrae a través de la tubería 21. Se enfría el gas extraído y se recoge el agua condensada en un condensador 22. Se extrae el agua recogida en el condensador a través de una tubería de condensado 23 y se introduce en el interior del cambiador de calor, o se introduce en la parte superior de la zona de contacto 9 del regenerador 10 a través de una tubería 23'.

Se extrae el CO₂ seco a partir del condensador a través de la tubería de CO₂ 24 y se recicla en la planta en forma de CO₂ para el gas de escape artificial como se describe con más detalle a continuación.

20 Se extrae el gas de escape desprovisto de CO₂, aquí principalmente nitrógeno, a partir de la parte superior del absorbedor 2 a través de la tubería 25 por medio de una bomba 26 y se introduce en una sección de lavado 27 para el lavado del gas con agua que se introduce a través de una tubería de agua 28. Se extrae el agua de lavado a partir de la parte inferior de la sección de lavado al interior del tanque de agua 29. Se recicla el agua del tanque de agua 29 hasta la sección de lavado por medio de una tubería de agua 28.

25 El gas lavado abandona la sección de lavado a través una tubería 30, en la cual el CO₂ procedente de la tubería de CO₂ 24 se mezcla para formar el gas de escape artificial. Se calienta el gas de escape artificial en un calentador 31 antes de la introducción en el absorbedor.

30 Se proporcionan tuberías S1 a S6 de toma de muestra diferentes para captar las muestras de gas o líquido para el análisis. Se dispone el punto S1 de toma de muestra para extraer las muestras para someter a ensayo el gas de la tubería 3, se dispone el punto S2 de toma de muestra para extraer líquido de la tubería 6, se dispone el punto S3 de toma de muestra para extraer gas de la tubería 25, se dispone el punto S4 de toma de muestra para extraer líquido de la tubería 11, se dispone el punto S5 de toma de muestra para extraer líquido de la tubería 14, y se dispone el punto S6 de toma de muestra para extraer líquido del tanque 15.

35 Se llevaron a cabo los ensayos para determinar la exigencia específica del cambiador de calor (SRD) en MJ/kg de CO₂ como función de la carga rica (moles de CO₂ por mol de amina) para el absorbente presente que contenía AMP 3 M y AEP 1 M (Ej. 1) y se compararon con tres absorbentes de referencia diferentes, RA1 que contenía 2-amino-2-metilpropanol (AMP) 2,5 M y 2-metilaminometanol 2,5 M (MMEA), RA2 que contenía 25 % en peso de AMP y 25 % en peso de etanoalmina (MEA), y RA3 que contenía MEA 5 M (30 % en peso).

40 La Figura 2 muestra los resultados de la comparación de los diferentes absorbentes. Se puede observar a partir de la Figura 2 que el absorbente presente (Ej. 1) tiene una exigencia específica que es sustancialmente igual a la exigencia del cambiador de calor de RA1 y RA2, y aproximadamente un 30 % más baja que la de RA3. Por consiguiente, el Ej. 1 tiene una exigencia de cambiador de calor, y de este modo una demanda de energía esperada en el procedimiento que es de aproximadamente un 30 % más baja que el absorbente de referencia más usado, MEA de 30 % en peso, o RA3.

45 **Detección de capacidad y tasa de absorción**

Se usó un aparato de detección como el que se ilustra en la Figura 3 para la detección de posibles disolventes. Se usa el aparato para la comparación rápida de la tasa de absorción y de la capacidad de absorción de disolventes que se asume que tiene un potencial para la reducción en un procedimiento de absorción industrial.

50 El aparato comprende un absorbedor a escala de laboratorio dispuesto en un baño de agua equipado con un calentamiento y un enfriamiento conectados a un sistema de control de temperatura. Se borbotea un gas de escape artificial que comprende N₂ (90 %) y CO₂ (10 %) a través de un disolvente en el absorbedor a escala de laboratorio. Se extrae el gas no absorbido procedente del absorbedor, se condensa en un condensador y se mide la composición (de N₂ a CO₂) del gas. Adicionalmente, se toman muestras del disolvente en el absorbedor y se analizan.

55

Inicialmente se descarga el disolvente, y se absorbe hasta que se cumpla el equilibrio con la presión parcial de CO del gas (0,1 bar). La curva de absorción resultante muestra la tasa como función de la carga de CO₂ a partir de la tasa máxima en la solución descargada, hasta cero en el equilibrio.

- 5 Los experimentos que usan este procedimiento son una primera etapa para observar las características de un sistema de absorción.

Principio de operación

- 10 Se usa el aparato de detección de transferencia de masa para medir la tasa de absorción de CO₂ a 40 °C. Se prepara una mezcla de un 10 % en volumen de CO₂ por medio de controladores de flujo másico pre-calibrados, y penetra en la botella de absorción, que contiene 750 ml de disolvente objeto de ensayo. Se distribuye el gas a través un vidrio sinterizado que crea burbujas de gas que ascienden a través del líquido. A partir de la superficie de estas burbujas, en primer lugar se absorbe el CO₂ en el líquido a 40 °C hasta 95 % de equilibrio, lo que corresponde a la obtención de un 9,5 % de CO₂ en el gas de efluente.

- 15 Después de cada experimento, se mide el peso acumulado de líquido y se compara con la cantidad absorbida neta de CO₂. Esto es para garantizar que no se pierde disolvente por medio de evaporación. También se toman las muestras del disolvente para el análisis de CO₂ después de la secuencia de absorción y desorción.

- 20 Se calibra regularmente el analizador de CO₂, usando gases de composición conocida con 2-4 puntos dentro del intervalo de 0-10 %. Debido a que el analizador de IR es ligeramente sensible a la presión barométrica, se lleva a cabo una calibración automática, como parte de la secuencia de control automática. El gas de alimentación de 10 % fluye directamente hasta el analizador y se calcula un factor de corrección para tener en cuenta estas variaciones.

Cálculo de la tasa de absorción

En un momento dado, la tasa de absorción se calcula como se muestra a continuación:

$$Q_{CO_2}^{abs} = Q_{CO_2}^{MFC} - Q_{N_2} \left(\frac{C_{v_{CO_2}}}{1 - C_{v_{CO_2}}} \right)$$

- 25 en la que $Q_{CO_2}^{abs}$ [NI/min] es el flujo de CO₂ correspondiente a la absorción en la fase líquida. $Q_{CO_2}^{MFC}$ [NI/min] es el flujo de alimentación de CO₂ a partir del controlador de flujo másico (0,5 NI/min).

- Q_{N_2} [NI/min] es el flujo de alimentación de N₂ a partir del controlador de flujo másico (4,5 NI/min). v_{CO_2} es la fracción en volumen de CO₂ en el gas que abandona la botella de absorción, medido por medio del analizador de CO₂ de IR. C es el factor de calibración que tiene en cuenta las variaciones de la señal del analizador, principalmente como resultado de las variaciones de presión barométrica.

- 30 El valor de $Q_{CO_2}^{abs}$ se introduce como función del tiempo (cada segundo) y estos datos se integran para proporcionar la cantidad acumulada de CO₂:

$$N_{CO_2}^{acc} = \int_0^t Q_{CO_2}^{abs} dt$$

Estos datos se recalculan para proporcionar la tasa de absorción como función de la carga de CO₂, como se muestra a continuación:

$$r_{CO_2} = \frac{Q_{CO_2}^{abs}}{v_m V_L}$$

- 35 en la que

r_{CO_2} [mol/(l, min)] es la tasa de absorción de CO₂

v_m es el volumen molar de gas ideal en condiciones normales (22,42 NI/mol)

V_L es el volumen de líquido en el absorbedor

La carga correspondiente se calcula a partir de:

$$y = \frac{N_{CO_2}^{acc}}{v_m V_L c_B}$$

en la que

y [mol/mol] es la carga de CO₂ (mol de CO₂/mol de componente reactivo)
 c_B [mol/l] es la concentración molar del componente reactivo (amina u otro)
 c_B [mol/l] es la concentración molar del componente reactivo (amina u otro)

5 La Figura 4 muestra los resultados de las diferentes concentraciones de AMP y AEP, y MEA 5 M.

La Figura 5 ilustra los resultados de los ejemplos comparativos de 30 % en peso de AMP (que corresponden a 3,4 M), AMP más 1,5 % en peso de AEP y piperazina, respectivamente, y dos procesados de un 30 % en peso, o 5 M de MEA. Los resultados para MEA 30 % (datos antiguos) representan los datos procedentes del procesado de ensayo preliminar ilustrado en la Figura 4, para confirmar la reproducibilidad de los resultados en fechas diferentes.

10 Los resultados confirman que la tasa de absorción de CO₂ para las concentraciones sometidas a ensayo de AMP + AEP de acuerdo con la presente invención está próxima a la tasa de absorción de MEA y que el absorbente de acuerdo con la presente invención tiene una capacidad de absorción por mol de amina más elevada.

Mediciones de equilibrio

15 Se llevaron a cabo las mediciones de equilibrio de absorción de los valores correspondientes de carga de CO₂ líquido y presión parcial de CO₂ en la fase gas a diferentes temperaturas, 40, 60, 80, 100 y 120 °C.

Se llevaron a cabo las mediciones hasta 80 °C en un aparato como el que se ilustra en la Figura 5, mientras que se llevaron a cabo las mediciones por encima de 80 °C en un aparato de presión elevada.

20 Se hace circular el aparato de acuerdo con la Figura 6 en el que el gas de escape artificial es como se ha descrito anteriormente, como un aparato termostatzado. Comprende 3 botellas de lavado de gas con un rociador de gas de vidrio sinterizado colocado en serie (2, 3, 4 en la Figura 6). Al comienzo de cada experimento se alimenta una muestra precargada con CO₂ en las botellas. Se calentaron las botellas con agua y se colocaron en una cabina caliente con una precisión de temperatura medida dentro de 0,1 °C. Se hizo circular la fase gas a través del sistema, y el sistema de rociador de gas cumple la finalidad de una aproximación rápida al equilibrio. Se obtuvo el equilibrio cuando el analizador de CO₂ de IR mostró un valor constante. Esto tardó aproximadamente de 30 a 60 minutos.
 25 Posteriormente, se extrajo una muestra líquida a partir de la botella 4 objeto de análisis.

Se calcula la presión parcial de CO₂ a partir de la lectura del analizador de gas. Debido al acondicionamiento del gas de la muestra, este valor está en base seca y tiene que corregirse para la presión de vapor en condiciones experimentales:

$$P_{CO_2} = X^{seco}_{CO_2} (P - P_{sol} + P_{cond})$$

30 en la que $X^{seco}_{CO_2}$ es la fracción molar obtenida partir de la lectura del analizador, P es la presión total del aparato (igual a la presión ambiental), p_{sol} es la presión de vapor del disolvente en condiciones experimentales, y p_{cond} es la presión de vapor tras el condensador de gas de muestra en el que el gas se enfría hasta 10-13 °C.

35 El aparato para las mediciones de equilibrio a presión y temperatura elevada consiste en dos recipientes con camisa con volúmenes de 1,1 l y 0,330 l, respectivamente. Se llena el recipiente más pequeño con 10 mm de sillas de Berl cerámicas. El aceite de calentamiento termostatzado sirve como medio de calentamiento. Se conectan los recipientes y se montan en un armazón que les permite rotar 180 grados en un plano vertical, de manera que los recipientes cambien de posición. Posteriormente, se hace fluir el disolvente cargado de un recipiente al otro. La frecuencia de inclinación así como también la longitud de los períodos de statu quo está gobernada por un cilindro pistón neumático controlado por medios electrónicos.

40 Se llevan a cabo estos experimentos lavando en primer lugar los cilindros vacíos con CO₂ puro a una presión de 4-5 bar. A continuación se bombean 200 ml de la solución en el interior del recipiente más pequeño. Cuando se alcanza la temperatura apropiada, se ajusta la presión parcial deseada sobre la válvula de reducción de matraz de gas y se comienza la rotación. Trascurre 1 hora, se cierra la alimentación de CO₂ y se dejan 1-2 horas para establecer y estabilizar el equilibrio, lo que viene indicado por una presión de sistema estable. Posteriormente, se extrae la muestra líquida para medir la carga de CO₂. Para este fin se usa un cilindro de muestra precargado con disolvente que no ha reaccionado con el fin de estabilizar la muestra.
 45

Se calcula la presión parcial de CO₂ de equilibrio como la diferencia de la presión total medida y la presión de vapor del disolvente.

$$P_{CO_2} = P - p_{vap}$$

50 Normalmente, la presión de vapor del disolvente se estima por medio de la Ley de Raoult:

$$p_{vap} = x_w P_w^0 + x_{am} P_{am}^0$$

- 5 La aplicación de la Ley de Raoult implica asumir una mezcla ideal, que normalmente no es el caso para las mezclas de amina/agua. No obstante, la fracción molar de agua está siempre próxima a, o es mayor de 0,85-0,9 en estos disolventes. Esto, combinado con el hecho de que la mayoría de aminas consideradas tienen una presión de vapor muy pequeña en comparación con el agua, supone que la presión de vapor total del disolvente está muy próxima al valor que procede de la Ley de Raoult que únicamente tiene en cuenta la contribución de agua.

La Figura 6 muestra los resultados de las mediciones de equilibrio para un disolvente que comprende AMP 3 M y AEP 1 M. En la Figura 6, los puntos representan las mediciones, mientras que las líneas sólidas representan los valores calculados a partir del modelo de equilibrio empírico.

- 10 Las mediciones de equilibrio son indicativas de la capacidad cíclica del disolvente. Los resultados ilustrados en la Figura 7 ilustran claramente la diferencia en la capacidad de absorción a diferentes temperaturas a la misma presión parcial de CO₂, y proporcionan una indicación de que el disolvente es un disolvente candidato prometedor para las plantas industriales de captura de CO₂.

Estabilidad Química

- 15 La estabilidad química es una característica muy importante para el absorbente. La amina se degrada y genera productos de degradación. Esto aumenta el coste de operación del sistema debido al coste de formación de la amina y al coste de eliminación de los productos de degradación. Los productos de degradación también pueden ejercer un impacto sobre el rendimiento del procedimiento y provocar corrosión.

- 20 Normalmente se evita la degradación térmica por medio del control de la temperatura de operación del separador. El reto principal en la captura de CO₂ es la degradación oxidativa. MEA se degrada rápidamente en contacto con oxígeno con una tasa típica de 2 kg por tonelada de CO₂ capturada. Se han llevado a cabo ensayos en una mezcla de AMP y AEP. Se ha borboteado aire a través de la mezcla a 50 °C y se ha controlado la concentración de amina durante 250 horas. A partir del diagrama, se puede observar que no se identifica degradación de la amina.

- 25 La Figura 8 ilustra la degradación oxidativa de AMP y AEP como función del tiempo de reacción, y confirma que una combinación de AMP y AEP es prometedora desde el punto de vista de la degradación.

Discusión

- 30 Para el presente disolvente para la captura de CO₂ se decidió llevar a cabo los procesados en planta piloto de ensayo con una concentración de AMP de 3 M y AEP de 1 M. Los ensayos confirmaron que AEP es un promotor eficaz para AMP. Se espera que concentraciones más elevadas de AEP eleven la tasa de absorción del disolvente pero también aumenten la viscosidad del disolvente.

- 35 Se asume que una concentración de AMP 3M + AEP 1 M, basada en los presentes resultados, sea un disolvente eficaz, especialmente para los gases de escape que tienen una concentración relativamente elevada de CO₂, tal como un gas de escape procedente de una planta típica de combustión de carbón, que normalmente contiene de un 12 a un 14 % de CO₂, mientras que un sistema que tiene una concentración de AEP más elevada y por consiguiente cinéticas más rápidas, puede resultar preferido para un gas de escape procedente de una turbina de gas con combustión de gas natural, que tiene normalmente una concentración de CO₂ de un 3 a un 5 %.

- 40 Resultó interesante descubrir que el absorbente presente tenía sorprendentemente buenas características, resultados que no pudieron esperarse o preverse a partir de la técnica anterior en la que se había sugerido el uso de AEP como promotor en una cantidad de aproximadamente un 1,5 % en peso, o 0,1 M. Los resultados comparativos que usaban un 1,5 % de AEP en solución de MEA no proporcionaron un aumento de la absorción, o proporcionaron un aumento marginal. Por otra parte, piperazina, mostró un efecto bueno como promotor a la misma concentración. Por tanto, la persona experta no obtiene ninguna información, referencia indirecta o inspiración por el documento EP 0875280 para llegar hasta la presente invención.

- 45 De momento, los experimentos llevados a cabo confirmaron que el disolvente presente es un disolvente prometedor para la captura de CO₂ de un gas de escape. Se han llevado a cabo experimentos adicionales. Las propiedades del disolvente como disolvente industrialmente viable para la captura comercial de CO₂ finalmente se someten a ensayo en un planta piloto de altura completa durante un período de al menos tres meses.

REIVINDICACIONES

1. Un absorbente de CO₂ que comprende una solución acuosa de 2-amino-2-metilpropanol (AMP) y 1-(2-aminoetil)-piperazina (AEP), en el que la concentración molar de AMP está entre 4,5 M y 2 M, y la concentración molar de AEP está entre 0,5 M y 2 M.
- 5 2. El absorbente de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las concentraciones molares totales de AMP y AEP están entre 3 y 5.
3. El absorbente de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la concentración de AMP está entre 4 y 2,5 M.
4. El absorbente de acuerdo con la reivindicación de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración de AEP está entre 0,8 M y 1,5 M.
- 10 5. El absorbente de la reivindicación 1, que comprende AMP 3 M y AEP 1 M.
6. Un procedimiento para capturar CO₂ a partir de un gas de escape, en el que el gas de escape se pone en contacto con un absorbente líquido que comprende una solución acuosa de 2-amino-2-metilpropanol (AMP) y 1-(2-aminoetil)-piperazina (AEP), en el que la concentración molar de AMP está entre 4,5 M y 2 M, y la concentración molar de AEP está entre 0,5 M y 2 M.
- 15 7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que las concentraciones molares de AMP y AEP están entre 3 y 5.
8. El procedimiento de la reivindicación 6 o 7, en el que la concentración de AMP está entre 4 y 2,5 M.
9. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que la concentración de AEP está entre 0,8 M y 1,5 M.
10. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que las concentraciones de AMP y AEP son AMP 3 M y AEP 1 M.

20

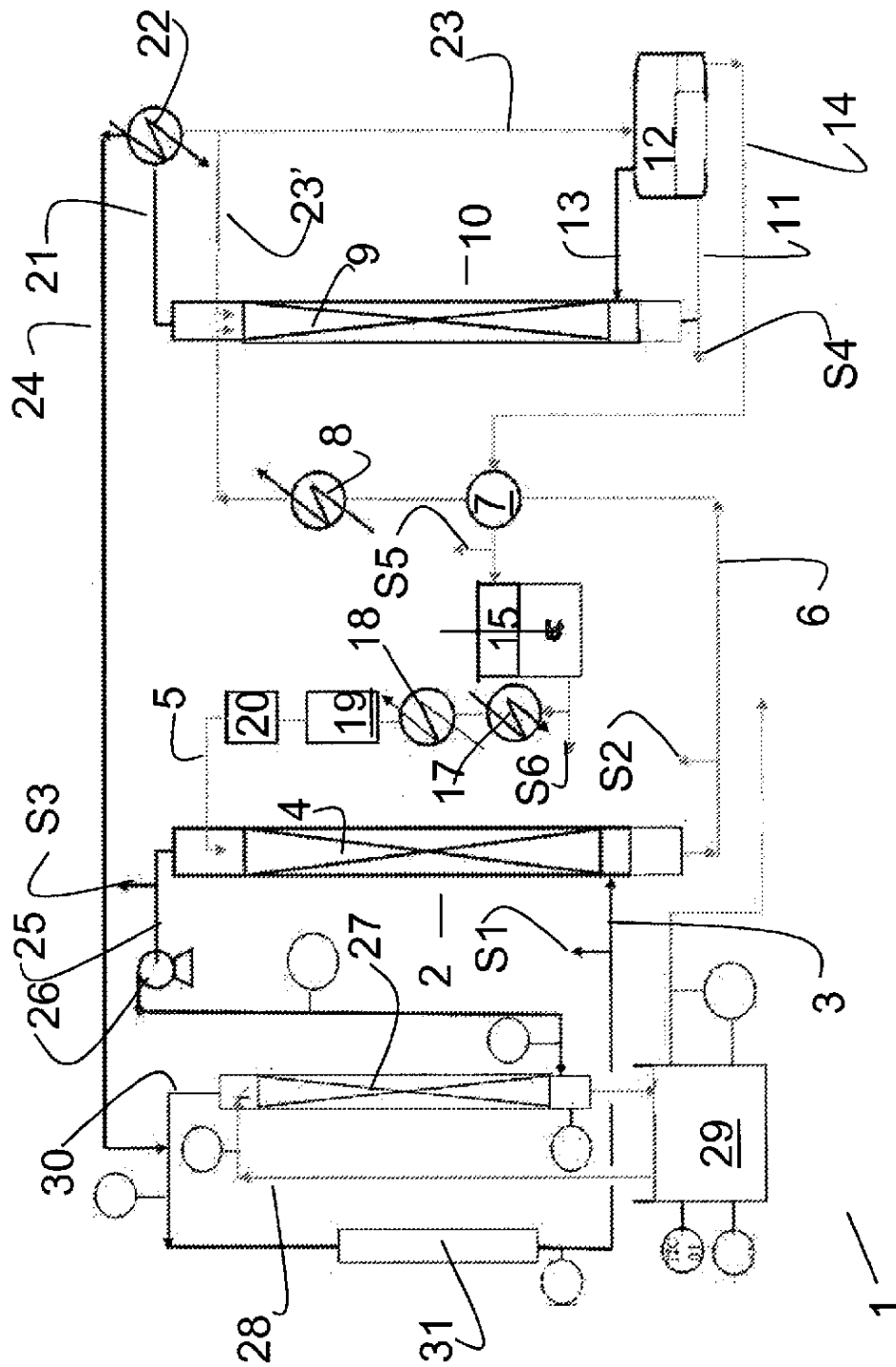


Fig. 1

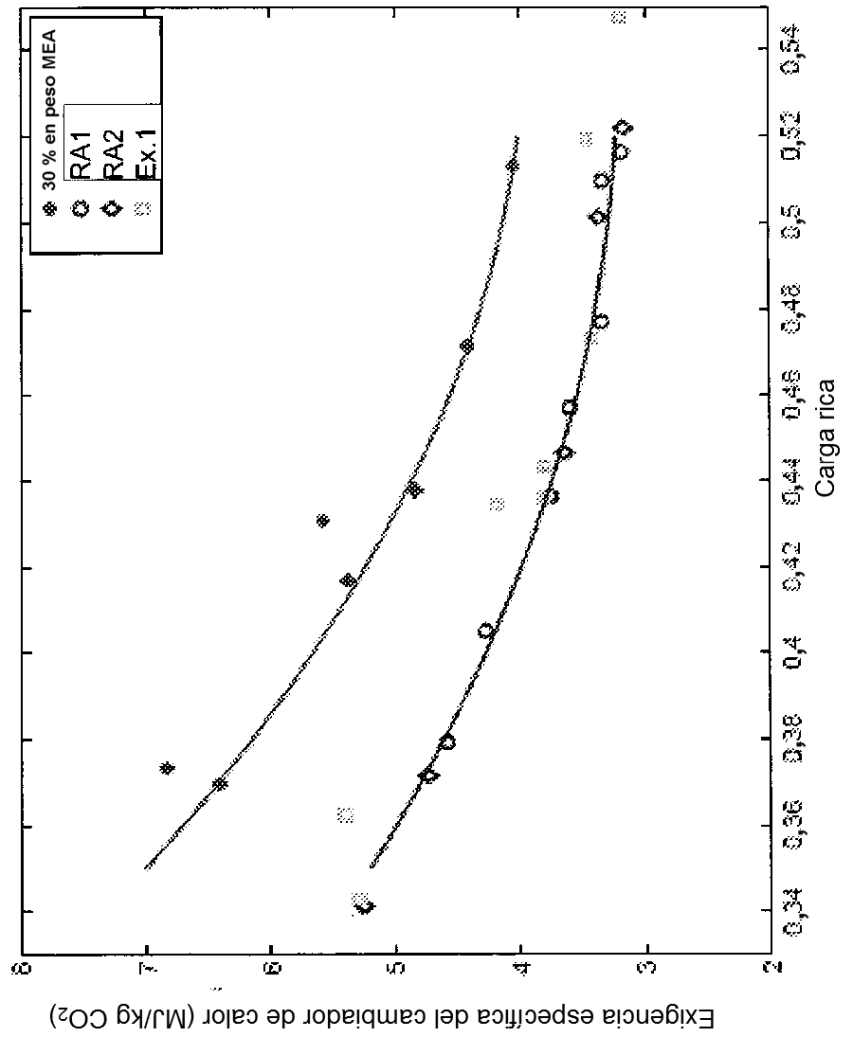


Fig. 2

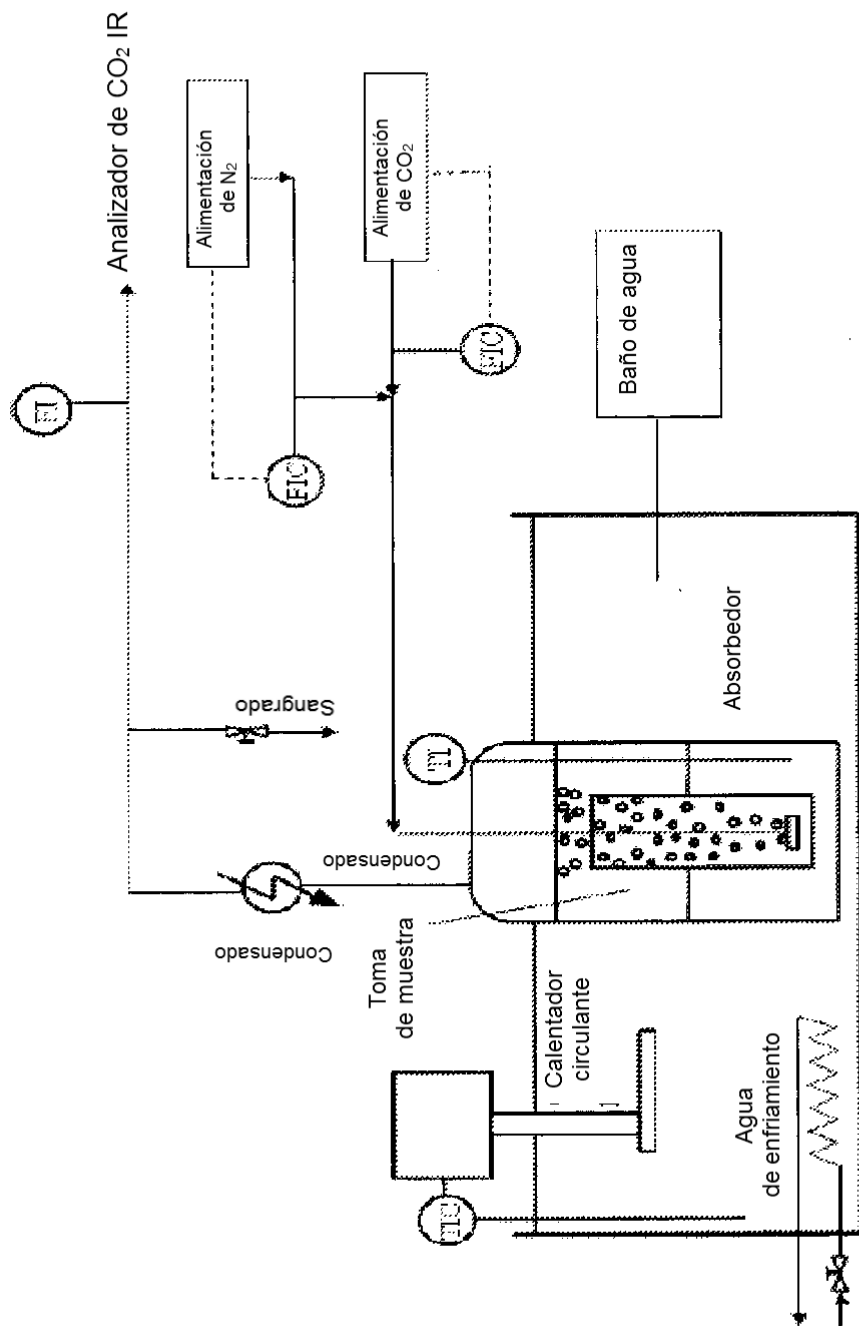


Fig. 3

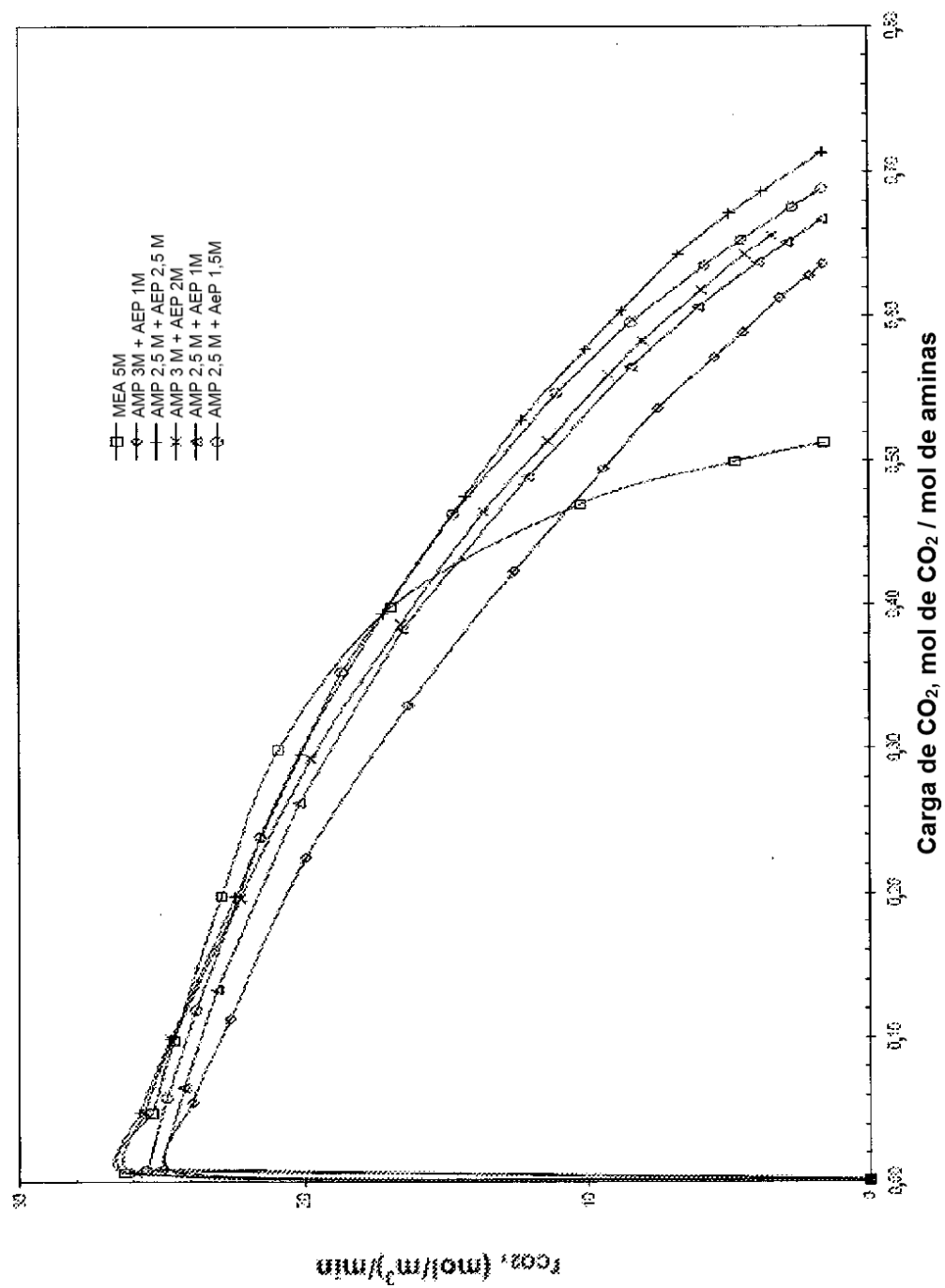


Fig. 4

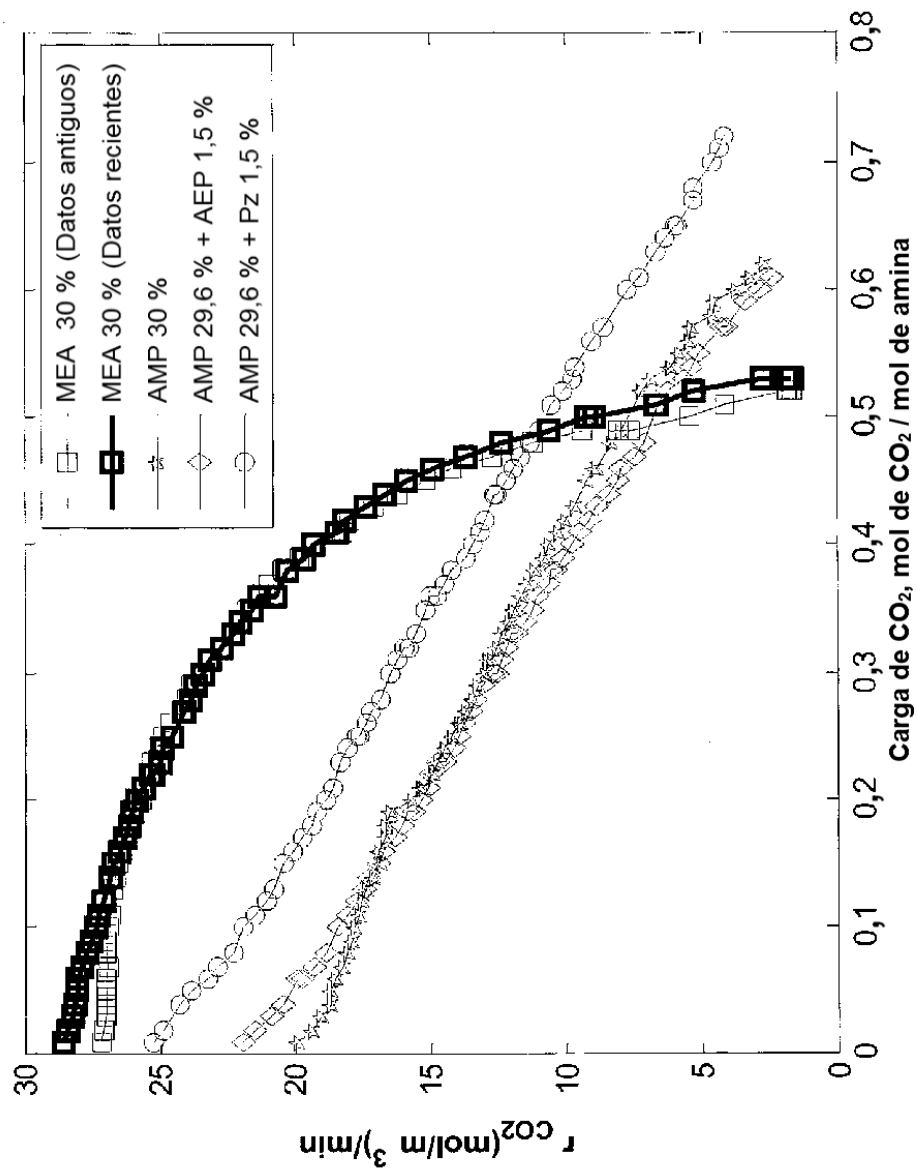


Fig. 5

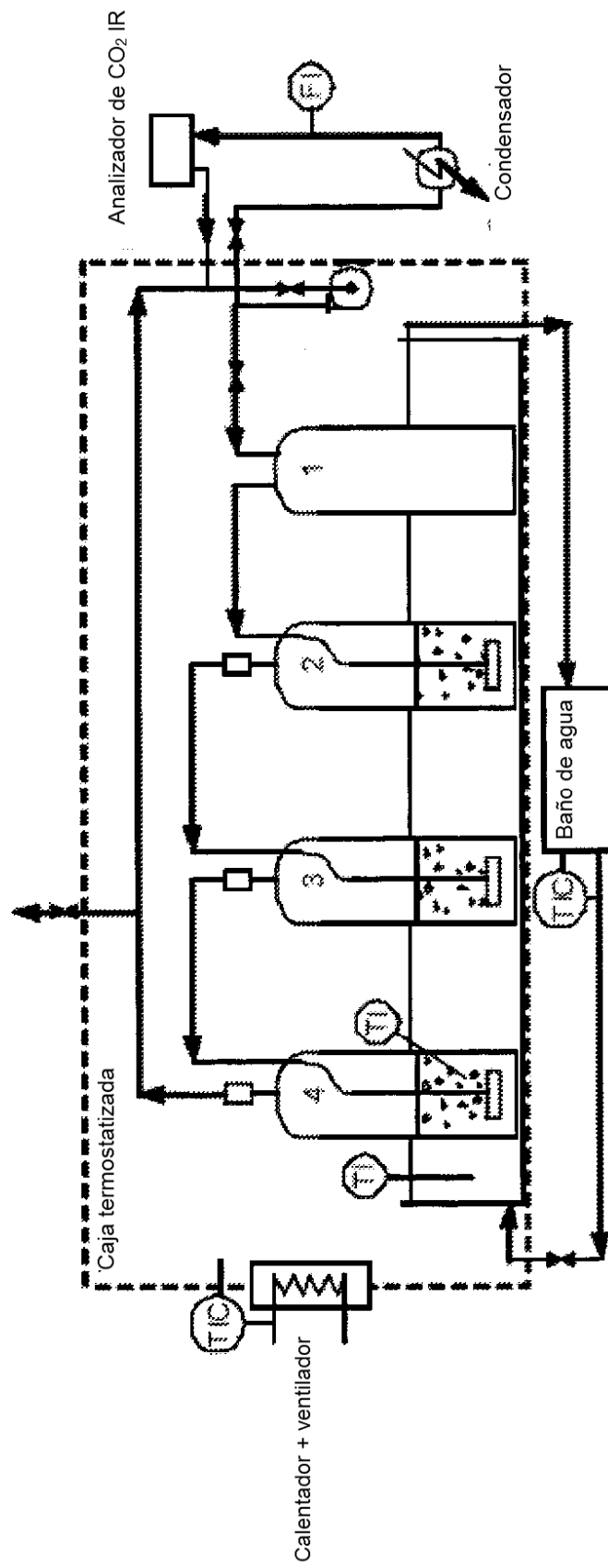


Fig. 6

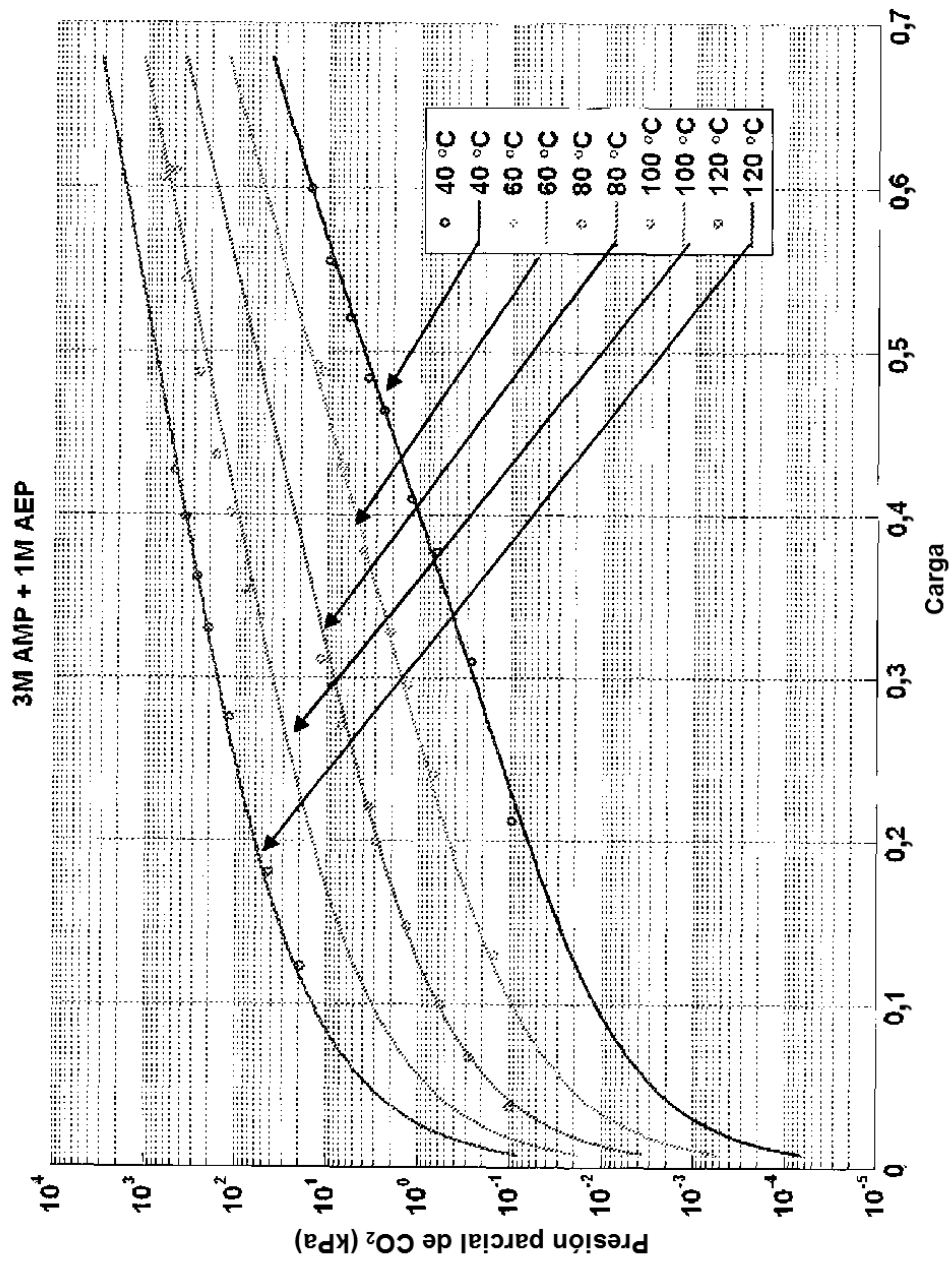
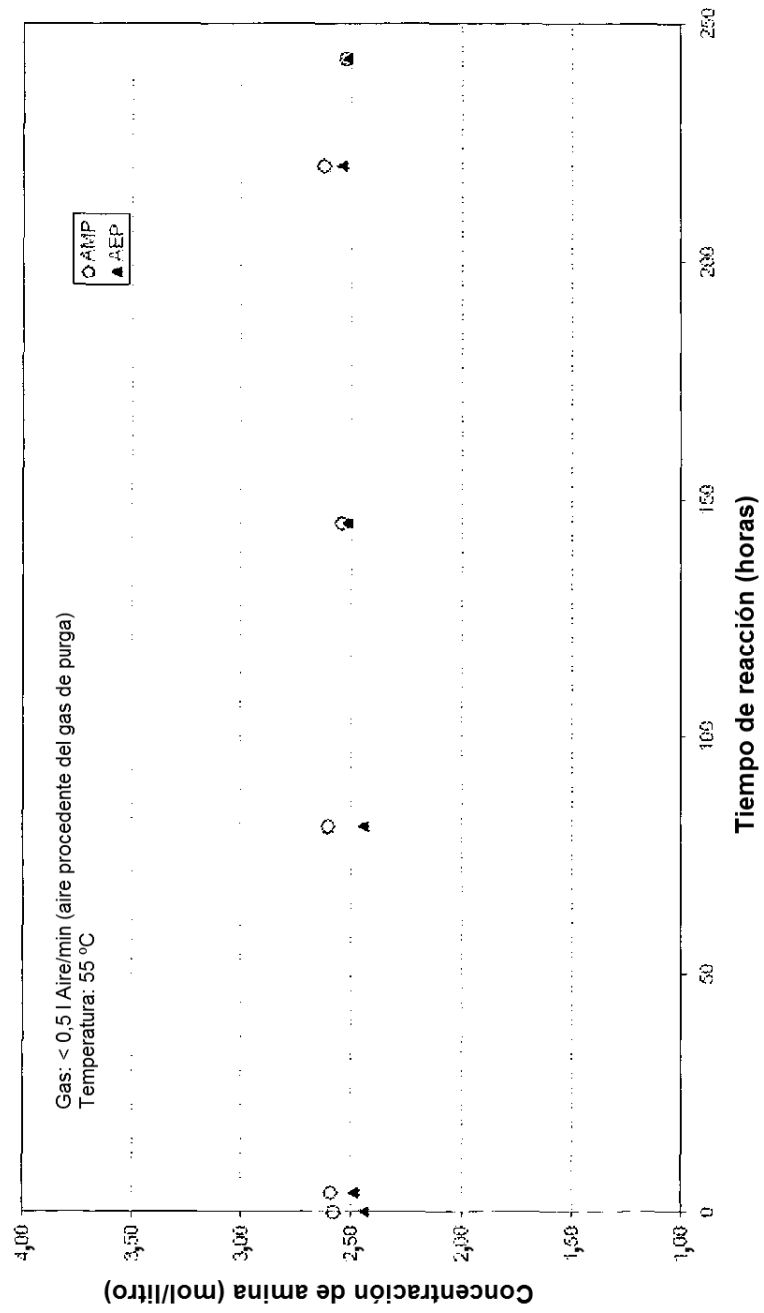


Fig. 7

Mezcla de AMP 2,5 M + AEP 2,5 M - Degradación Oxidativa**Fig. 8**