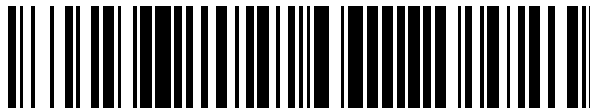


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 927**

51 Int. Cl.:

B01D 53/14 (2006.01)

B01D 53/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.12.2009 PCT/JP2009/071806**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.07.2011 WO11080838**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.12.2009 E 09852816 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017 EP 2520351**

54 Título: **Solución absorbente y método de recuperación de dióxido de carbono**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.07.2017

73 Titular/es:
mitsubishi hitachi power systems, ltd.
(100.0%)
3-1, Minatomirai 3-chome, Nishi-ku
Yokohama 220-8401, JP

72 Inventor/es:
YOKOYAMA, KOICHI;
MIYAMOTO EIJI;
KIKKAWA, HIROFUMI;
TAKAMOTO, SHIGEHITO;
KATSUBE, TOSHIO;
ODA, NAOKI;
SHIMAMURA, JUN y
KURAMOTO, MASAHARU

74 Agente/Representante:
UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 626 927 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**Solución absorbente y método de recuperación de dióxido de carbono****5 Campo técnico**

La presente invención se refiere a una solución absorbente de dióxido de carbono y a un método de recuperación de dióxido de carbono utilizando la solución, más específicamente, se refiere a una solución absorbente de dióxido de carbono para recuperar de manera estable el dióxido de carbono durante mucho tiempo del gas de escape descargado por un equipo de combustión tal como una caldera, y se refiere a un método de recuperación de dióxido de carbono.

Técnica anterior

15 En las centrales térmicas, por ejemplo, se produce dióxido de carbono (denominado en lo sucesivo CO₂) con la combustión de combustibles fósiles tales como el carbón para aumentar la concentración CO₂ en la atmósfera. Se ha comentado que esto se acompaña de un aumento de la temperatura que provoca diversos problemas ambientales. Desde que ha sido aprobado el Protocolo de Kyoto en la Kyoto Conference of Parties to the Framework Convention on Climate Change (COP3) en diciembre de 1997 para prevenir el calentamiento global se han presentado en cada país contramedidas para reducir la cantidad de emisiones de CO₂. Entre los métodos de recuperación de CO₂ del gas de escape de combustión que contiene oxígeno (O₂) y óxidos de azufre (SO_x) descargados de las centrales térmicas, etc., es más probable que sea puesta en práctica en la actualidad la absorción por una solución de alcanolamina (Literatura de Patentes 1). Con respecto a este método, se han estudiado los tipos de alcanolaminas adecuadas para la recuperación de CO₂ (p.ej., Literatura de Patentes 2) y las condiciones para aplicar el método al gas de escape que contiene óxidos de azufre (p.ej., Literatura de Patentes 1). Estas alcanolaminas son más difíciles de oxidar con el oxígeno contenido en el gas de escape de combustión que la monoetanolamina usada convencionalmente, sin embargo, teniendo en cuenta el largo período de uso de más de varios miles de horas, se produce un problema de cantidades de reemplazo de estas soluciones debido a la degradación oxidativa. Contra este problema, la oxidación de una alcanolamina en la solución absorbente puede inhibirse considerablemente añadiendo a la solución un compuesto organosulfurado, tal como un mercaptoimidazol o un mercaptobenzimidazol, como inhibidor de oxidación para la alcanolamina (p.ej., Literatura de Patentes 3).

En un método de recuperación de CO₂ contenido en el gas de escape de combustión de una caldera, el CO₂ se recupera poniendo en contacto el gas que se debe a procesar que contiene CO₂ con una solución absorbente de una alcanolamina dentro de una columna de absorción para proporcionar una solución enriquecida en CO₂ y haciendo circular a continuación la solución en una columna de regeneración para liberar térmicamente CO₂ (p.ej., Literatura de Patentes 1).

Lista de la técnica anterior

40

Literatura de patentes

Literatura de Patentes 1: Documento JP 3529855 B
 Literatura de Patentes 2: Documento JP 2871334 B
 45 Literatura de Patentes 3: Documento JP 3739437 B

El documento JP 09 000875 Describe una solución absorbente para tratar las emisiones de CO₂ en el gas de escape, comprendiendo la solución absorbente una alcanolamina y un compuesto de azufre orgánico. El documento US 2005/0202967 describe un medio de absorción que comprende al menos una amina alifática y al menos un antioxidante no hidroquinóide. El documento US 2007/0244205 describe composiciones de procesamiento de gas de baja formación de espuma que comprenden un componente anti-espuma de silicona, un componente emulsionante, un componente de polipropilenglicol, un agente de procesamiento de gas soluble en agua o dispersable en agua y agua. El documento DE 10 2008 039 171 describe un método y un aparato para separar dióxido de carbono de humos y gases de escape.

55

Compendio de la invención**Problemas a resolver por la invención**

60 En el método de recuperación de dióxido de carbono descrito anteriormente, aunque la alcanolamina en la solución absorbente es oxidada parcialmente y descompuesta por los componentes de oxidación en los gases de escape de combustión, tales como O₂ y NO_x, en particular oxígeno, la descomposición oxidativa de la alcanolamina puede inhibirse añadiendo el compuesto organosulfurado a la solución absorbente. Sin embargo, se ha revelado que el efecto del inhibidor de la oxidación no se muestra suficientemente en algunas condiciones de funcionamiento de la

columna de absorción.

Es decir, los autores de la presente invención han encontrado que en la columna de absorción, el siguiente fenómeno provoca la oxidación del inhibidor de oxidación en la solución absorbente para reducir la concentración del inhibidor de oxidación y por lo tanto la alcanolamina tiende a oxidarse. Es decir, se ha revelado que en la columna de absorción, con el fin de aumentar el área donde la solución absorbente y el gas de escape de combustión entran en contacto entre sí tanto como sea posible para aumentar la cantidad de CO₂ que se debe recuperar, el gas de escape se pone en contacto con la solución absorbente en un lecho cargado que incluye una carga que tiene una superficie específica elevada. Por consiguiente, cuando la solución absorbente y el gas de escape de combustión pasan a través de un canal de flujo relativamente estrecho, se forman fácilmente burbujas y cuando las burbujas estallan, las partículas cuya velocidad de sedimentación es menor que el caudal de gas se dispersan junto con el gas. Dado que la solución absorbente de partículas dispersa (aerosol de solución absorbente) entra en contacto con el aire con un área específica mayor que la de la solución absorbente en masa, el oxidante en la solución absorbente se oxida para reducir su concentración en la solución y, como resultado, la alcanolamina en el aerosol de solución absorbente se oxida fácilmente.

Con el fin de evitar este fenómeno, una contramedida es un aumento de la concentración del inhibidor de la oxidación. En el caso de un inhibidor de la oxidación que tiene baja solubilidad en agua, tal como compuestos organosulfurados, sin embargo, su cantidad de adición tiene una limitación. Además, la contramedida tiene el problema del aumento de consumo del inhibidor de la oxidación.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un método de absorción de CO₂ sin aumentar la concentración de un inhibidor de la oxidación en una solución absorbente de CO₂ que contiene una alcanolamina inhibiendo la oxidación del inhibidor de la oxidación en la solución absorbente para reducir las cantidades de la alcanolamina y la dispersión del inhibidor de la oxidación de una columna de absorción debido a su descomposición oxidativa y para reducir de ese modo sus cantidades de reemplazo.

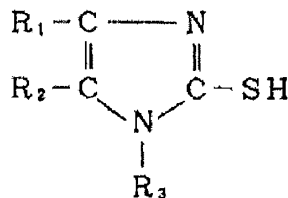
Medios para resolver los problemas

Con el fin de resolver los problemas anteriormente descritos, la invención reivindicada en la presente solicitud es la siguiente.

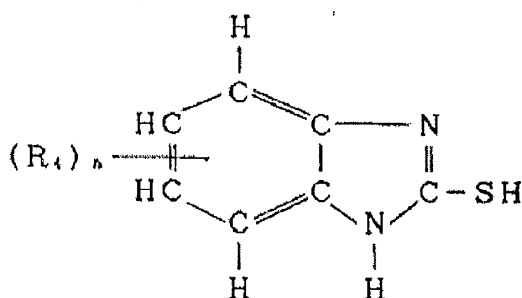
(1) Una solución absorbente de dióxido de carbono capaz de absorber dióxido de carbono del gas que se va a procesar que contiene dióxido de carbono y oxígeno y liberar dióxido de carbono, en donde la solución absorbente es una solución acuosa que contiene una alcanolamina representada por $C_nH_{2n+1}NHC_{n'}H_{2n'+1}O$, en donde n representa un número entero de 0 a 4 y n' representa un número entero de 1 a 3; uno o más compuestos organosulfurados seleccionados del grupo que consiste en mercaptoimidazoles representados por la siguiente Fórmula (A) y mercaptobencimidazoles representados por la siguiente Fórmula (B); y un aceite de silicona, en donde la solución acuosa contiene la alcanolamina en una cantidad de 30% en peso o más y 60% en peso o menos, los compuestos organosulfurados en una cantidad de 0,01% en peso o más y 2% en peso o menos, y el aceite de silicona en una cantidad de 5 ppm en peso o más y 100 ppm en peso o menos,

[Fórmula 1]

(A)



(B)



5 En las fórmulas, R₁, R₂, y R₃ representan átomos de hidrógeno, grupos alquilo C₁ a C₃, grupos fenilo o grupos bencilo; R₄ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₃; y n representa un número entero de 1 a 3.

10 (2) La solución absorbente de dióxido de carbono de acuerdo con el aspecto (1), en donde la alcanolamina es uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en 2-aminoetanol, 2-(metilamino)etanol, 2-(etilamino)etanol, 2-amino-2-metil-1-propanol, y 2-(isopropilamino)etanol.

15 (3) Un método de recuperación de dióxido de carbono, en donde el procedimiento comprende: poner en contacto el gas que se va a procesar que contiene dióxido de carbono (CO₂) y el oxígeno con una solución absorbente de CO₂ de acuerdo con la Reivindicación 1 en una columna de absorción para formar una solución de enriquecida en CO₂; hacer circular con posterioridad la solución en una columna de regeneración para liberar térmicamente y recuperar CO₂ y hacer recircular la solución absorbente en forma de solución empobrecida en CO₂ en el interior de la columna de absorción; y realizar un intercambio de calor entre la solución que está siendo liberada desde la columna de absorción a la columna de regeneración y la solución que se ha hecho recircular de la columna de regeneración a la columna de absorción, en donde se añade una solución acuosa de alcanolamina que contiene un aceite de silicona y/o un compuesto organosulfurado representado por la Fórmula (A) o (B) mostrada anteriormente a la solución en el interior de la columna de absorción y/o la solución que se ha hecho recircular de la columna de regeneración a la columna de absorción para ajustar la composición de la solución absorbente en el interior de la columna de absorción para incluir la alcanolamina en una cantidad de 30% en peso o más y 60% en peso o menos, el compuesto organosulfurado en una cantidad de 0,01% en peso o más y 2% en peso o menos, y el aceite de silicona en una cantidad de 5 ppm en peso o más y 100 ppm por peso o menos.

20 (4) El método de recuperación de dióxido de carbono de acuerdo con el aspecto (3), en donde la alcanolamina es uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en 2-aminoetanol, 2-(metilamino)etanol, 2-(etilamino)etanol, 2-amino-2-metil-1-propanol, y 2-(isopropilamino)etanol.

25 (5) El método de recuperación de dióxido de carbono de acuerdo con el aspecto (3) o (4), en donde la solución acuosa de alcanolamina que contiene el compuesto organosulfurado representado por la Fórmula (A) o (B) tiene una concentración de alcanolamina superior a la de la solución absorbente y una concentración de compuesto organosulfurado superior a la de la solución absorbente.

35 Efectos ventajosos de la invención

De acuerdo con la solución absorbente de CO₂ y el método de recuperación de CO₂ de la presente invención, se pueden inhibir la descomposición oxidativa de la alcanolamina y el inhibidor de oxidación contenido en la solución absorbente. Como resultado, las cantidades de dispersión debidas a la descomposición oxidativa de la alcanolamina y el inhibidor de oxidación en la solución absorbente durante el funcionamiento pueden disminuirse, y por lo tanto pueden reducirse sus cantidades de reemplazo.

Breve descripción del dibujo

La Fig. 1 es un diagrama de sistema de un aparato experimental utilizado en los Ejemplos de la presente invención.

Explicación de los símbolos

- 5 1: Humidificador, 2: refrigerador, 3: intercambiador de calor,
4: precalentador, 5: refrigerador de amina, 6: monitor de gas,
7: columna de absorción, 8: columna de regeneración

Realizaciones para llevar a cabo la invención

10 En la solución absorbente de CO₂ de la presente invención, se prefiere una alcanolamina representada por C_nH_{2n+1}NHC_{n'}H_{2n'+1}O, en donde n representa un número entero de 0 a 4 y n' representa un número entero de 1 a 3, en particular, uno de o una mezcla de 2-aminoetanol (de aquí en adelante, también denominado MEA, peso molecular: 61,08), 2-metilaminoetanol (de aquí en adelante, también denominado MAE, peso molecular: 75,12), 2-etilaminoetanol (de aquí en adelante, también denominado EMEA, peso molecular: 89,14), 2-amino-2-metil-1-propanol (de aquí en adelante, también denominado AMP, peso molecular: 89,14), y 2-isopropilaminoetanol (de aquí en adelante, también denominado IPAE, peso molecular: 103,16) desde los puntos de vista de una alta tasa de adsorción de CO₂ y bajo calor de disociación del CO₂ absorbido.

20 La concentración de alcanolamina en la solución absorbente de CO₂ es de 35 a 60% en peso y varía dependiendo del aparato. En una columna de absorción que utiliza usualmente una solución acuosa de 30% en peso de MEA (p.ej., documento JP 5-87290 B), si se utiliza la alcanolamina en condiciones equivalentes a las del uso de la solución acuosa de MEA, la concentración de alcanolamina puede ajustarse, por ejemplo, a 44% en peso en el caso del EMEA o del AMP, del 51% en peso en el caso del IPAE; y del 22% en peso del EMEA y 25% en peso del IPAE en caso de utilizar tanto el EMEA como el IPAE a las mismas concentraciones molares, teniendo en cuenta la concentración molar de la amina. Una reducción en la concentración de la alcanolamina disminuye la viscosidad y tiene la ventaja de prevenir la inundación en el lecho empaquetado en la columna de absorción. Sin embargo, puesto que la reducción de la concentración disminuye el volumen de absorción de CO₂ por valor unitario de la solución, desventajosamente, la capacidad de absorción CO₂ en la columna de absorción y la cantidad de calor suministrada durante la recuperación de CO₂ en el interior de la columna de regeneración aumentan.

30 Varios ejemplos del aceite de silicona en la solución de absorción de CO₂ de la presente invención incluyen un tipo de aceite hidrófilo, un tipo de disolvente donde se añade un disolvente a la silicona, un tipo de emulsión, un tipo de polvo y un tipo de autoemulsión. En particular, se prefieren el tipo de emulsión, el tipo de aceite hidrófilo y el tipo de autoemulsión.

35 Además, teniendo en cuenta el calentamiento en la columna de regeneración mientras el estado de la emulsión se mantiene incluso después de la adición de una solución acuosa alcalina, es deseable el aceite de silicona que tiene un cierto nivel de resistencia al calor. Como aceite de silicona que satisface tales propiedades, por ejemplo, se pueden utilizar KS604, KS537 y KS538 fabricados por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. y FS544 fabricado por Dow Corning Toray Co., Ltd. Obsérvese que un aceite de silicona que forma un precipitado granular aumenta la formación de espuma de una solución de amina en algunos casos y, por tanto, no es deseable.

45 La concentración del aceite de silicona está en el intervalo de 5 a 100 ppm, preferiblemente de 10 a 50 ppm. Una concentración de aceite de silicona de menos de 5 ppm no puede prevenir suficientemente la generación de aerosol de solución absorbente. Por el contrario, aunque una concentración de más de 100 ppm puede prevenir suficientemente la generación de aerosol de solución absorbente, el aceite de silicona puede cubrir la capa superficial de la solución absorbente para inhibir la reacción de absorción de CO₂.

50 Los ejemplos del mercaptoimidazol como compuesto organosulfurado representado por la Fórmula (A) incluyen 2-mercaptoimidazol, 2-mercapto-1-metilimidazol, 2-mercapto-4-metilimidazol, 2-mercapto-5-metilimidazol, 2-mercapto-1,4-dimetilimidazol, 2-mercapto-1,5-dimetilimidazol, 2-mercapto-1-fenilimidazol, 2-mercapto-4-fenilimidazol y 2-mercapto-1-bencilimidazol. Los ejemplos del mercaptobencimidazol representado por la Fórmula (B) incluyen 2-mercaptobenzimidazol, 4-metil-2-mercaptobencimidazol y 5-metil-2-mercaptobencimidazol.

55 La concentración del compuesto organosulfurado en la solución absorbente de CO₂ es de 0,01 a 2% en peso, preferentemente de 0,1 a 1% en peso. A una concentración inferior a 0,01% en peso, el efecto inhibitor de la oxidación es bajo, y tal concentración es inviable. Una concentración superior a 2% en peso está próxima a la solubilidad de saturación y puede precipitar el compuesto organosulfurado por influencia de componentes traza en el gas de escape.

60 Además, los autores de la presente invención han encontrado que el compuesto organosulfurado puede disolverse en una alcanolamina. Es decir, una solución acuosa que contiene una alcanolamina a una concentración superior a la de una solución absorbente puede disolver una cantidad mayor de un compuesto organosulfurado que la solución

absorbente. Por consiguiente, la concentración de un compuesto de azufre en la solución absorbente puede controlarse alimentando una solución acuosa de alcanolamina que contiene un compuesto organosulfurado a alta concentración.

5 En la región donde el gas de escape de combustión y la solución absorbente en la columna de absorción entran en contacto entre sí, se requiere que el compuesto organosulfurado y el aceite de silicona estén contenidos a ciertas concentraciones para evitar la generación de aerosol de solución absorbente. En particular, la solución absorbente se calienta en la columna de regeneración y, de ese modo, el aceite de silicona tiende a deteriorarse y su efecto tiende a disminuir en comparación con el compuesto organosulfurado. En consecuencia, es importante mantener la
10 concentración del aceite de silicona contenido en la solución absorbente en el interior de la columna de absorción dentro de un cierto intervalo. Por consiguiente, es preferible añadir una solución acuosa de alcanolamina que contiene el aceite de silicona y/o el compuesto organosulfurado a la solución absorbente que se va a hacer recircular de la columna de regeneración a la columna de absorción o a la solución absorbente en el interior de la columna de absorción y controlar de ese modo las concentraciones del aceite de silicona y el compuesto organosulfurado en la
15 columna de absorción en ciertos niveles. Cuando se pone en marcha un aparato de recuperación de CO₂, se carga una solución acuosa de alcanolamina sola o una solución acuosa de alcanolamina que contiene un aceite de silicona o un compuesto organosulfurado en la columna de absorción y a continuación se le puede añadir a la misma la solución absorbente de la presente invención que contiene aditivos a concentraciones predeterminadas.

20 La Fig. 1 es una vista explicativa de un aparato absorbente de CO₂ que ilustra un ejemplo de la presente invención. Este aparato se compone principalmente de una columna de absorción de CO₂ 7 para permitir el contacto gas-líquido entre el gas que se va a procesar y una solución absorbente de CO₂, y una columna de regeneración 8 para calentar la solución absorbente enriquecida en CO₂ que absorbe CO₂ en la columna de absorción 7 para separar y recuperar CO₂ y de este modo regenerar la solución absorbente. El gas de escape de combustión simulada que
25 contiene O₂ y N₂ así como CO₂ pasa a través de un humidificador 1 y es suministrado a la columna de absorción 7. El gas asciende en la columna de absorción 7 y entra en contacto con una solución absorbente que desciende de la parte superior de la columna y el CO₂ en el gas es absorbido en la solución. El aerosol en el gas de escape es capturado en una unidad de agua de refrigeración dispuesta en la parte superior de la columna. El gas es conducido a continuación a un conducto de salida de gas y pasa a través de un refrigerador 2 y después es purgado al aire.
30 Una parte del gas de escape es enviada a un monitor de gas 6 para su análisis. La solución absorbente que contiene una gran cantidad de CO₂ (solución absorbente enriquecida) es descargada desde la columna de absorción 7 a través de un conducto de salida de líquido 9 en la parte inferior de la columna, pasa a través de una bomba 10, es conducida a un intercambiador de calor 13 y es calentada adicionalmente mediante un precalentador 4. La solución absorbente enriquecida es enviada a la columna de regeneración 8, cuya pared externa 11 es calentada con un calentador y libera allí el CO₂. El CO₂ liberado pasa a través de un conducto de salida en la parte superior de la columna de regeneración 8 y a continuación a través de un condensador 12 y es purgado a la atmósfera. En esta etapa, el producto condensado (solución absorbente empobrecida) vuelve a la columna de regeneración 8, desciende en la columna de regeneración, pasa a través del fondo de la columna de regeneración, es enviado al intercambiador de calor 13 por una bomba 14, es enfriado por el intercambio de calor con la solución absorbente
35 enriquecida, pasa adicionalmente a través de un refrigerador de amina 5, y es recirculado a la columna de absorción 7.

45 La columna de absorción 7 y la columna de regeneración 8 utilizadas en este ejemplo tenían ambas un diámetro de columna de 50 mm y una altura de lecho empaquetado de una carga de 1,4 m. Como aceite de silicona, se utilizaron KS604, KS537, o KS538 fabricados por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. o FS544 fabricado por Dow Corning Toray Co., Ltd., pero la presente invención no se limita a los mismos.

50 Las principales condiciones experimentales fueron una temperatura en la entrada de gas de la columna de absorción y una temperatura de la solución de 30°C, la temperatura de la solución de entrada de la columna de regeneración fue de 100°C, la temperatura de la columna de regeneración fue 110°C en el máximo, la temperatura de refrigeración fue de 30°C, el caudal de gas fue de 2 m³/h, y la razón líquido-gas fue de 3,0 (L/m³).

55 En este ejemplo, como alcanolamina, se utilizó 2-etilaminoetanol (EMEA), 2-aminoetanol (MEA) o 2-isopropilaminoetanol (IPAE) y se detectaron respectivamente amoniaco, etilamina o isopropilamina como producto de descomposición correspondiente de la alcanolamina para evaluar la estabilidad a la oxidación.

60 Específicamente, el gas de salida de la columna de absorción 7 se fraccionó a 1 L/min y se dejó pasar a través de una botella de absorción que contenía 100 ml de HCl 0,01 N durante 1 hora. Con posterioridad, se midió la concentración del producto de descomposición en la solución mediante cromatografía iónica para determinar la cantidad de dispersión del producto de descomposición oxidativa de la alcanolamina por volumen de recuperación de CO₂. Como se describe a continuación, la cantidad de dispersión en cada ejemplo se muestra como un valor relativo cuando la cantidad de dispersión en el ejemplo comparativo correspondiente se define como 1.

La cantidad de dispersión utilizada como base del volumen de recuperación de gas CO₂ se calculó mediante el

siguiente método.

(1) El volumen de recuperación de gas CO₂ (m³/h) se calcula a partir de las concentraciones de CO₂ C1 y C2 en el gas de entrada y el gas de salida, respectivamente, siempre que el cambio de volumen entre el gas de entrada y el gas de salida sea el Volumen de recuperación de gas CO₂.

[Fórmula 2]

Volumen de recuperación de CO₂ (m³/h)

$$= [2 \text{ (m}^3\text{/h)} \times (C1 - C2)] / (1-C2)$$

Además, la unidad de volumen de recuperación de gas CO₂ se convierte en kg/h multiplicando el valor resultante por 1000 (L/m³) / 22,4 (L/mol) x 44 (g/mol)/1000 (kg/g).

(2) El volumen de gas de salida es fraccionado a 60 L, y en esta ocasión, el volumen de gas de succión se mide con un medidor de gas seco (modelo: DC-1, fabricado por Shinagawa Corp.).

(3) Las concentraciones de amonio y de amina de descomposición específica (ninguna en el caso de MEA, metilamina en el caso de MAE, etilamina en el caso de EMEA e isopropilamina en el caso de IPAE) en la botella de absorción a través de la cual se hace pasar el gas de succión mediante cromatografía iónica (modelo: DX-100, fabricado por Dionex Corp.). El número total de moles se utiliza como concentración de producto de descomposición, y la cantidad de producto de descomposición total (por 60 L de gas) se calcula a partir de 100 ml de la solución absorbente.

(4) La cantidad de producto de descomposición en (3) se convierte en la cantidad por volumen total de gases de escape (2 m³-Volumen de recuperación CO₂) descargado de la columna de absorción. Esta cantidad se define como cantidad de dispersión en cada Ejemplo y Ejemplo Comparativo.

(5) La cantidad de dispersión como cantidad de recuperación de CO₂ se calcula dividiendo la cantidad de dispersión por total de gases de escape por cantidad de recuperación de CO₂ (kg/h) de cada Ejemplo y Ejemplo Comparativo.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se realizó un experimento para determinar la absorción y recuperación de CO₂ del gas de escape en el aparato mostrado en la Fig. 1 utilizando una solución absorbente de CO₂ que tenía 45% en peso de concentración de 2-etilaminoetanol, 0,1% en peso de concentración de 2-mercaptobenzimidazol como compuesto organosulfurado y 5 ppm (mg/kg) de concentración de KS604 fabricado por Shin-Etsu Chemical Co. , Ltd. como aceite de silicona en las condiciones descritas anteriormente.

Ejemplo 2

Se realizó un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que la concentración de 2-mercaptobenzimidazol fue de 0,01% en peso.

Ejemplo 3

Se realizó un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que la concentración de 2-mercaptobenzimidazol fue de 2,0% en peso.

Ejemplo 4

Se realizó un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que la concentración del aceite de silicona fue de 50 ppm (mg/kg).

Ejemplo 5

Se realizó un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que la concentración del aceite de silicona fue de 100 ppm (mg/kg).

Ejemplo 6

Se realizó un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que la concentración de 2-etilaminoetanol fue de 30% en peso.

Ejemplo 7

Se realizó un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que la concentración de 2-etilaminoetanol fue de 60% en peso.

Ejemplo 8

5 Se llevó a cabo un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó como compuesto organosulfurado 0,1% en peso de 2-mercapto-1-metilimidazol.

Ejemplo 9

10 Se llevó a cabo un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó como compuesto organosulfurado 0,01% en peso de 2-mercapto-1-metilimidazol.

Ejemplo 10

15 Se realizó un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó como compuesto organosulfurado 2,0% en peso de 2-mercapto-1-metilimidazol.

Ejemplo 11

20 Se realizó un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó como compuesto organosulfurado 0,1% en peso de 2-mercapto-5-metilbencimidazol.

Ejemplo 12

25 Se realizó un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó como compuesto organosulfurado 0,01% en peso de 2-mercapto-5-metilbencimidazol.

Ejemplo 13

30 Se realizó un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó como compuesto organosulfurado 2,0% en peso de 2-mercapto-5-metilbencimidazol.

Ejemplo 14

35 Se realizó un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que se usó como alcanolamina 30% en peso de 2-aminoetanol.

Ejemplo 15

40 Se realizó un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 2, excepto que se usó como alcanolamina 30% en peso de 2-aminoetanol.

Ejemplo 16

45 Se realizó un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 3, excepto que se utilizó como alcanolamina 30% en peso de 2-aminoetanol.

Ejemplo 17

50 Se realizó un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó como alcanolamina 52% en peso de 2-isopropilaminoetanol.

Ejemplo 18

55 Se realizó un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 2 excepto que se utilizó como alcanolamina 52% en peso de 2-isopropilaminoetanol.

Ejemplo 19

60 Se realizó un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 3 excepto que se utilizó como alcanolamina 52% en peso de 2-isopropilaminoetanol.

Ejemplo 20

ES 2 626 927 T3

Se realizó un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron como alcanolaminas 22,5% en peso de 2-etilaminoetanol y 26% en peso de 2-isopropilaminoetanol.

Ejemplo 21

5 Se realizó un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 2, excepto que se utilizaron como alcanolaminas 22,5% en peso de 2-etilaminoetanol y 26% en peso de 2-isopropilaminoetanol.

Ejemplo 22

10 Se realizó un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 3, excepto que se utilizaron como alcanolaminas 22,5% en peso de 2-etilaminoetanol y 26% en peso de 2-isopropilaminoetanol.

Ejemplo 23

15 Se realizó un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron como alcanolaminas 22,5% en peso de 2-etilaminoetanol y 15% en peso de 2-aminoetanol.

Ejemplo 24

20 Se realizó un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 2, excepto que se utilizaron como alcanolaminas 22,5% en peso de 2-etilaminoetanol y 15% en peso de 2-aminoetanol.

Ejemplo 25

25 Se realizó un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 3, excepto que se utilizaron como alcanolaminas 22,5% en peso de 2-etilaminoetanol y 15% en peso de 2-aminoetanol.

Ejemplo 26

30 Se realizó un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron como alcanolaminas 15% en peso de 2-aminoetanol y 26% en peso de 2-isopropilaminoetanol.

Ejemplo 27

35 Se realizó un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 2, excepto que se utilizaron como alcanolaminas 15% en peso de 2-aminoetanol y 26% en peso de 2-isopropilaminoetanol.

Ejemplo 28

40 Se realizó un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 3, excepto que se utilizaron como alcanolaminas 15% en peso de 2-aminoetanol y 26% en peso de 2-isopropilaminoetanol.

Ejemplo 29

45 Se realizó un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó KS537 fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. como aceite de silicona.

Ejemplo 30

50 Se realizó un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó KS538 fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. como aceite de silicona.

Ejemplo 31

55 Se realizó un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó FS544 fabricado por Dow Corning Toray Co., Ltd. como aceite de silicona.

Ejemplo Comparativo 1

60 Se realizó un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que no se utilizó el aceite de silicona.

Ejemplo Comparativo 2

Se realizó un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que no se utilizaron el compuesto organosulfurado ni el aceite de silicona.

Ejemplo Comparativo 3

5 Se realizó un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que no se utilizó 2-mercaptobenzimidazol.

Ejemplo comparativo 4

10 Se realizó un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que la concentración del aceite de silicona fue de 200 ppm (mg/kg).

Ejemplo Comparativo 5

15 Se realizó un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 2, excepto que no se utilizó el aceite de silicona.

Ejemplo Comparativo 6

20 Se realizó un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 3, excepto que no se utilizó el aceite de silicona.

Ejemplos Comparativos 7 a 29

25 Los experimentos se realizaron en las mismas condiciones que en los Ejemplos 6 a 28, respectivamente, excepto que no se utilizó el aceite de silicona.

Ejemplo Comparativo 30

30 Se realizó un experimento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que la solución absorbente contenía 100 ppm de polipropilenglicol (nombre comercial: PPG-700, fabricado por Nippon Yuka Kogyo Co., Ltd.), que es un tensioactivo orgánico, en lugar del aceite de silicona.

Ejemplo 32

35 Como simulación en la que el aceite de silicona era degradado e ineficaz, se suministró una solución acuosa que contenía KS604 fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. diluido diez veces como aceite de silicona a la solución absorbente pasada a través del refrigerador de amina 5 del aparato ilustrado en la Fig. 1 mientras se hacía funcionar el aparato en las mismas condiciones que en el Ejemplo Comparativo 1. En esta ocasión, se controló el caudal con una microbomba de modo que la concentración del aceite de silicona en la solución absorbente que circulaba en la columna de absorción 7 fue de 5 ppm.

Ejemplo 33

45 Como simulación en la que el compuesto organosulfurado era oxidado e ineficaz, se suministró una solución absorbente que contenía 1% en peso de 2-mercaptobenzimidazol, 45% en peso de 2-etilaminoetanol y 5 ppm de KS604 fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. a una solución absorbente pasada a través del refrigerador de amina 5 del aparato mostrado en la Fig. 1 a un caudal de 10% de la solución absorbente pasada a través del refrigerador de amina 5 mientras se hacía funcionar el aparato en las mismas condiciones que en el Ejemplo Comparativo 3. En esta ocasión, se controló la cantidad de circulación de la solución absorbente de manera que la razón de líquido-gas fue de 3,0.

55 Las Tablas 1 a 3 muestran las condiciones de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos y los resultados de la evaluación, respectivamente. En los resultados de la evaluación, la cantidad de dispersión del producto de descomposición oxidativa de una alcanolamina por cantidad de recuperación de CO₂ se determinó a partir del análisis de los productos de descomposición en el gas de escape de la columna de absorción y del gas recuperado de la columna de regeneración y la cantidad de dispersión de cada Ejemplo se muestra como un valor relativo cuando la cantidad de dispersión en el Ejemplo Comparativo correspondiente es definida como 1. En la Tabla 3, "Excelente" significa que la cantidad de dispersión del producto de descomposición oxidativa disminuyó a un nivel de menos de 0,5 veces el del Ejemplo Comparativo correspondiente; "Bueno" significa que la cantidad de dispersión disminuyó a un nivel de 0,5 veces o más e inferior a 0,7 veces el del Ejemplo Comparativo correspondiente; y "Razonable" significa que la cantidad de dispersión disminuyó hasta un nivel de 0,7 veces o más y menos de 0,9 veces el del Ejemplo Comparativo correspondiente.

En comparación de los resultados del Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 2 mostrados en la Tabla 3, se reconoce que aunque la oxidación de la alcanolamina es obviamente inhibida por la adición del compuesto organosulfurado, la oxidación de la alcanolamina es obviamente inhibida adicionalmente por la adición del aceite de silicona. También se reconoce a partir de los resultados del Ejemplo Comparativo 4 que una cantidad excesiva de aceite de silicona es ineficaz. En comparación con las emisiones de CO₂ a la misma razón líquido-gas de 3 en el Ejemplo Comparativo 4 y Ejemplo 1, los valores en el Ejemplo Comparativo 4 son constantemente inferiores a los del Ejemplo 1. Es decir, como se ha descrito anteriormente, se presupone que el aceite de silicona cubre la superficie de la solución absorbente, dando como resultado la inhibición de la reacción de absorción de CO₂. El agente tensioactivo orgánico utilizado en el Ejemplo Comparativo 30 no tiene un efecto a la misma concentración que el aceite de silicona.

En comparación con los resultados del Ejemplo 32 y del Ejemplo 1, las cantidades de óxido son iguales y, por tanto, el método de acuerdo con la reivindicación 3 puede proporcionar un efecto similar.

La cantidad de óxido en el método de acuerdo con el Ejemplo 33 es equivalente a la del Ejemplo 1. Así, se muestra que el método según la Reivindicación 5 puede proporcionar un efecto similar.

[Tabla 1]

Tabla 1

Ej.	Material			Conc. [% en peso]		Conc. [ppm]
	Alcanolamina	Compuesto organosulfurado	Aceite de silicona	Alcanolamina	Compuesto organosulfurado	Aceite de silicona
1	EMEA	2-MBI	KS604	45	0,1	5
2	EMEA	2-MBI	KS604	45	0,01	5
3	EMEA	2-MBI	KS604	45	2	5
4	EMEA	2-MBI	KS604	45	0,1	50
5	EMEA	2-MBI	KS604	45	0,1	100
6	EMEA	2-MBI	KS604	35	0,1	5
7	EMEA	2-MBI	KS604	60	0,1	5
8	EMEA	2-M-1-MI	KS604	45	0,1	5
9	EMEA	2-M-1-MI	KS604	45	0,01	5
10	EMEA	2-M-1-MI	KS604	45	2	5
11	EMEA	2-M-5-MBI	KS604	45	0,1	5
12	EMEA	2-M-5-MBI	KS604	45	0,01	5
13	EMEA	2-M-5-MBI	KS604	45	2	5
14	MEA	2-MBI	KS604	30	0,1	5
15	MEA	2-MBI	KS604	30	0,01	5
16	MEA	2-MBI	KS604	30	2	5
17	IPAE	2-MBI	KS604	52	0,1	5
18	IPAE	2-MBI	KS604	52	0,01	5
19	IPAE	2-MBI	KS604	52	2	5
20	EMEA + IPAE	2-MBI	KS604	22,5%+26%	0,1	5
21	EMEA + IPAE	2-MBI	KS604	22,5%+26%	0,01	5
22	EMEA + IPAE	2-MBI	KS604	22,5%+26%	2	5
23	MEA + EMEA	2-MBI	KS604	15%+22,5%	0,1	5

ES 2 626 927 T3

Ej.	Material			Conc. [% en peso]		Conc. [ppm]
	Alcanolamina	Compuesto organosulfurado	Aceite de silicona	Alcanolamina	Compuesto organosulfurado	Aceite de silicona
24	MEA + EMEA	2-MBI	KS604	15%+22,5%	0,01	5
25	MEA + EMEA	2-MBI	KS604	15%+22,5%	2	5
26	MEA + IPAE	2-MBI	KS604	15%+26%	0,1	5
27	MEA + IPAE	2-MBI	KS604	15%+26%	0,01	5
28	MEA + IPAE	2-MBI	KS604	15%+26%	2	5
29	EMEA	2-MBI	KS537	45	0,1	5
30	EMEA	2-MBI	KS538	45	0,1	5
31	EMEA	2-MBI	FS544	45	0,1	5

[Tabla 2]

Tabla 2

Comp Ej.	Material			Conc. [% en peso]		Conc. [ppm]
	Alcanolamina	Compuesto organosulfurado	Aceite de silicona	Alcanolamina	Compuesto organosulfurado	Aceite de silicona
1	EMEA	2-MBI	Ninguno	45	0.1	0
2	EMEA	Ninguno	Ninguno	45	0	0
3	EMEA	Ninguno	KS604	45	0	5
4	EMEA	2-MBI	KS604	45	0.1	200
5	EMEA	2-MBI	Ninguno	45	0.01	0
6	EMEA	2-MBI	Ninguno	45	2	0
7	EMEA	2-MBI	Ninguno	30	0.1	0
8	EMEA	2-MBI	Ninguno	60	0.1	0
9	EMEA	2-M-1-MI	Ninguno	45	0.1	0
10	EMEA	2-M-1-MI	Ninguno	45	0.01	0
11	EMEA	2-M-1-MI	Ninguno	45	2	0
12	EMEA	2-M-5-MBI	Ninguno	45	0.1	0
13	EMEA	2-M-5-MBI	Ninguno	45	0.01	0
14	EMEA	2-M-5-MBI	Ninguno	45	2	0
15	MEA	2-MBI	Ninguno	30	0.1	0
16	MEA	2-MBI	Ninguno	30	0.01	0
17	MEA	2-MBI	Ninguno	30	2	0
18	IPAE	2-MBI	Ninguno	52	0.1	0
19	IPAE	2-MBI	Ninguno	52	0.01	0
20	IPAE	2-MBI	Ninguno	52	2	0
21	EMEA + IPAE	2-MBI	Ninguno	22.5%+26%	0.1	0
22	EMEA + IPAE	2-MBI	Ninguno	22.5%+26%	0.01	0

ES 2 626 927 T3

Comp Ej.	Material			Conc. [% en peso]		Conc. [ppm]
	Alcanolamina	Compuesto organosulfurado	Aceite de silicona	Alcanolamina	Compuesto organosulfurado	Aceite de silicona
23	EMEA + IPAE	2-MBI	Ninguno	22.5%+26%	2	0
24	MEA + EMEA	2-MBI	Ninguno	15%+22.5%	0.1	0
25	MEA + EMEA	2-MBI	Ninguno	15%+22.5%	0.01	0
26	MEA + EMEA	2-MBI	Ninguno	15%+22.5%	2	0
27	MEA + IPAE	2-MBI	Ninguno	15%+26%	0.1	0
28	MEA + IPAE	2-MBI	Ninguno	15%+26%	0.01	0
29	MEA + IPAE	2-MBI	Ninguno	15%+26%	2	0
30	EMEA	2-MBI	KS604	45	0.1	0

[Tabla 3]

Tabla 3

Ej.	Ej. Comp. Correspondiente	Artículos comparados	Cantidad de dispersión del producto de descomposición oxidativa de amina por unidad de cantidad de recuperación de CO2 (que define la cantidad del Ejemplo Comparativo correspondiente como 1)
1	1	Con o sin aceite de silicona	Buena (0,5 a 0,7)
2	5		Buena
3	6		Buena
1	4	Silicona excesiva	Razonable (0,7 a 0,9)
1	2	Con o sin compuesto organosulfurado y aceite de silicona	Excelente (menos de 0,5)
1	3	Con o sin compuesto organosulfurado	Excelente
6	7		Buena
7	8		Buena
8	9		Buena
9	10		Buena
10	11		Buena
11	12		Buena
12	13		Buena
13	14	Con o sin aceite de silicona	Buena
14	15		Buena
15	16		Buena
16	17		Buena
17	18		Buena
18	19		Buena
19	20		Buena

ES 2 626 927 T3

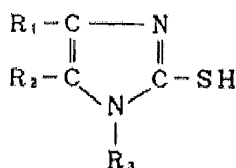
Ej.	Ej. Comp. Correspondiente	Artículos comparados	Cantidad de dispersión del producto de descomposición oxidativa de amina por unidad de cantidad de recuperación de CO2 (que define la cantidad del Ejemplo Comparativo correspondiente como 1)
20	21		Buena
21	22		Buena
22	23		Buena
23	24		Buena
24	25		Buena
25	26		Buena
26	27		Buena
27	28		Buena
28	29		Buena
1	30	Comparación de aceite de silicona y tensioactivo orgánico	Buena
29	1	Tipo de aceite de silicona	Buena
30	1		Buena
31	1		Buena
32	1	Método de suministro de aceite de silicona	La misma cantidad (1)
33	1	Métodos de suministro de aceite de silicona y compuesto organosulfurado	La misma cantidad (1)
Razonable: 0,7 veces o más y menos de 0,9 veces el Ejemplo Comparativo correspondiente Buena: 0,5 veces o más y menos de 0,7 veces el Ejemplo Comparativo correspondiente Excelente: menos de 0,5 veces el Ejemplo Comparativo correspondiente			

REIVINDICACIONES

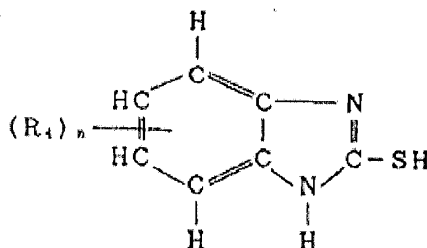
1. Una solución absorbente de dióxido de carbono capaz de absorber dióxido de carbono del gas que se va a procesar que contiene dióxido de carbono y oxígeno y liberar dióxido de carbono,
 5 en donde la solución absorbente es una solución acuosa que contiene una alcanolamina representada por $C_nH_{2n+1}NHC_nH_{2n+1}O$, en donde n representa un número entero de 0 a 4 y n' representa un número entero de 1 a 3;
 uno o más compuestos organosulfurados seleccionados del grupo constituido por mercaptoimidazoles representados por la siguiente Fórmula (A) y mercaptobencimidazoles representados por la siguiente Fórmula (B); **caracterizada porque** la solución comprende adicionalmente
 10 un aceite de silicona,

y **porque** la solución acuosa contiene la alcanolamina en una cantidad de 30% en peso o más y 60% en peso o menos, los compuestos organosulfurados en una cantidad de 0,01% en peso o más y 2% en peso o menos y el aceite de silicona en una cantidad de 5 ppm en peso o más y 100 ppm en peso o menos,

(A)



(B)



20 en las fórmulas, R₁, R₂, y R₃ representan átomos de hidrógeno, grupos alquilo C₁ a C₃, grupos fenilo o grupos bencilo; R₄ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₃; y n representa un número entero de 1 a 3.

2. La solución absorbente de dióxido de carbono de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la alcanolamina es uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en 2-aminoetanol, 2-(metilamino)etanol, 2-(etilamino)etanol, 2-amino-2-metil-1-propanol, y 2-(isopropilamino)etanol.

3. Un método de recuperación de dióxido de carbono, en donde el método comprende:

30 poner en contacto el gas que se va a procesar que contiene dióxido de carbono (CO₂) y oxígeno con una solución absorbente de CO₂ de acuerdo con la reivindicación 1 en una columna de absorción para formar una solución enriquecida en CO₂;

hacer circular con posterioridad la solución en una columna de regeneración para liberar térmicamente y recuperar CO₂ y hacer recircular la solución absorbente en forma de solución empobrecida en CO₂ en el interior de la columna de absorción; y

35 realizar un intercambio de calor entre la solución que está siendo liberada desde la columna de absorción a la columna de regeneración y la solución que se ha hecho recircular de la columna de regeneración a la columna de absorción,

40 en donde se añade una solución acuosa de alcanolamina que contiene un aceite de silicona y/o un compuesto organosulfurado representado por la Fórmula (A) o (B) a la solución en el interior de la columna de absorción y/o la solución que se ha hecho recircular de la columna de regeneración a la columna de absorción para ajustar la composición de la solución absorbente en el interior de la columna de absorción para incluir la alcanolamina en una cantidad de 30% en peso o más y 60% en peso o menos, el compuesto organosulfurado en una cantidad de 0,01% en peso o más y 2% en peso o menos, y el aceite de silicona en una cantidad de 5
 45 ppm en peso o más y 100 ppm por peso o menos.

4. El método de recuperación de dióxido de carbono de acuerdo con la Reivindicación 3, en donde la alcanolamina es uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en 2-aminoetanol, 2-(metilamino)etanol, 2-(etilamino)etanol, 2-amino-2-metil-1-propanol, y 2-(isopropilamino)etanol.

5. El método de recuperación de dióxido de carbono de acuerdo con la Reivindicación 3 o 4, en donde la solución acuosa de alcanolamina que contiene el compuesto organosulfurado representado por la Fórmula (A) o (B) tiene una concentración de alcanolamina superior a la de la solución absorbente y una concentración de compuesto organosulfurado superior a la de la solución absorbente.

5

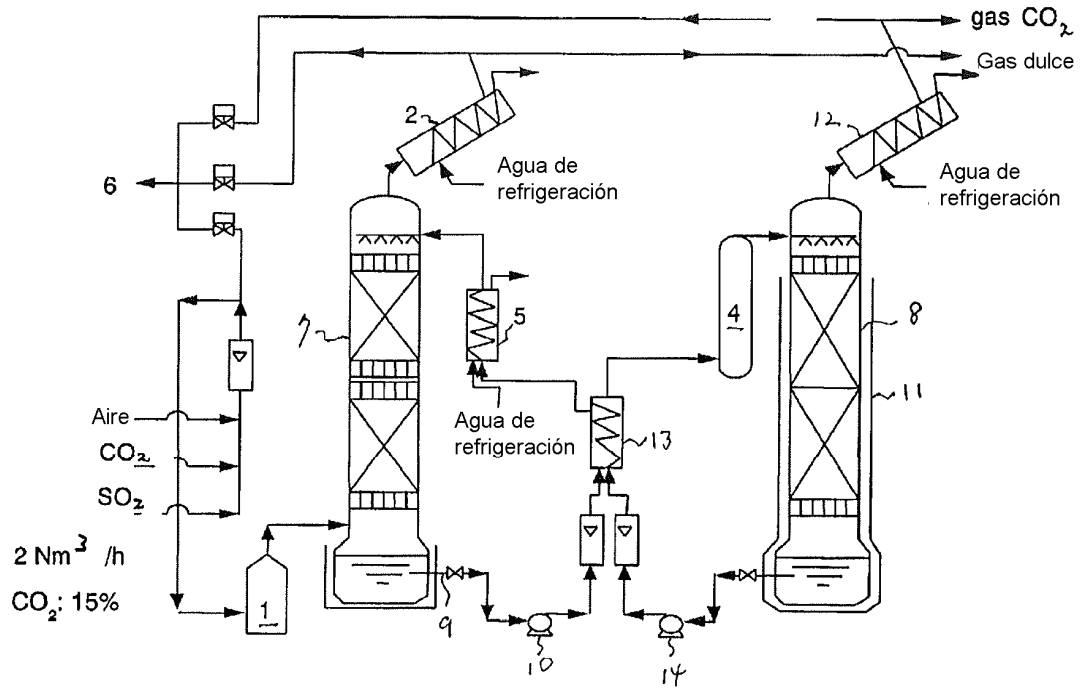


FIG. 1