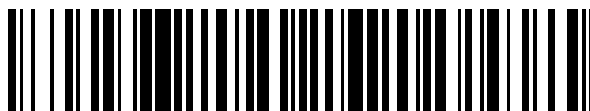


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 002**

51 Int. Cl.:

B01D 53/14

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.12.2013** **PCT/EP2013/075837**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.06.2014** **WO14086988**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2013** **E 13817659 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.07.2017** **EP 2928583**

54 Título: **Un absorbente acuoso de CO2 que comprende 2-amino-2-metil-1-propanol y 3-aminopropanol o 2-amino-2-metil-1-propanol y 4-aminobutanol**

30 Prioridad:

07.12.2012 NO 20121474

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

13.03.2018

73 Titular/es:

**AKER ENGINEERING & TECHNOLOGY AS
(100.0%)
P.O. Box 222
1326 Lysaker, NO**

72 Inventor/es:

**HOFF, KARL ANDERS;
MEJDELL, THOR;
KIM, INNA;
GRIMSTVEDT, ANDREAS y
DA SILVA, EIRIK FALCK**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 659 002 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

Un absorbente acuoso de CO₂ que comprende 2-amino-2-metil-1-propanol y 3-aminopropanol o 2-amino-2-metil-1-propanol y 4-aminobutanol

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la captura de CO₂ procedente de un gas de combustión, y a una amina absorbente mejorada para CO₂.

Antecedentes de la técnica

- 10 La captura de CO₂ procedente de una mezcla de gases a escala industrial se ha conocido durante décadas, es decir, para la separación del gas natural y el CO₂ procedente de pozos subterráneos de gas, para dar gas natural para exportar y CO₂ para devolverlo a la estructura subterránea.

La creciente preocupación sobre el medio ambiente y el efecto invernadero del CO₂ procedente de la combustión de combustibles fósiles ha provocado un creciente interés en la captura del CO₂ a partir de los principales puntos de emisión de CO₂, tales como plantas de energía térmica, en la denominada captura postcombustión de CO₂.

- 15 Incluso si las plantas de energía representan las mayores fuentes puntuales de emisiones de CO₂, otras industrias como las del acero y las plantas de cemento pueden utilizar tecnologías similares para la captura de CO₂.

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 citas indicadas en los mismos, proporcionan un contexto general de procesos y absorbentes para la captura del CO₂.

- 20 Las plantas industriales de captura de CO₂ incluyen un absorbedor, en el que se pone en contacto a contracorriente un absorbente líquido con el gas que se va a tratar. Un gas "purificado" o con poco CO₂ es extraído de la parte superior del absorbedor y liberado en la atmósfera, mientras que un absorbente enriquecido en CO₂ es extraído de la parte inferior del absorbedor. El absorbente enriquecido es generado en una columna de regeneración en la que el absorbente enriquecido es arrastrado por un flujo a contracorriente, el vapor que se genera por el calentamiento del absorbente regenerado en la parte inferior de la columna de regeneración. El absorbente regenerado es extraído de la parte inferior de la columna de regeneración y es reciclado en el absorbedor. Un gas enriquecido en CO₂, que comprende principalmente vapor y CO₂, es extraído de la parte superior de la columna de regeneración. El gas enriquecido en CO₂ se trata adicionalmente para eliminar el agua, y se comprime antes de que el CO₂ sea enviado para deposición u otro uso.

- 30 Sin embargo, la captura del CO₂ es un proceso que requiere energía, ya que la unión del CO₂ al absorbente es una reacción exotérmica, y la regeneración es una reacción endotérmica. Consecuentemente, en el absorbedor se pierde calor, y debe añadirse calor a la columna de regeneración para regenerar el absorbente y liberar el CO₂. Esta demanda de calor es uno de los principales costes operativos de una planta de captura de CO₂. Por lo tanto, se aspira a una reducción en las necesidades de calor para la regeneración del absorbente para reducir el coste energético de la captura del CO₂.

- 35 Se han sugerido muchas aminas diferentes y combinaciones como absorbentes de CO₂, teniendo las diferentes aminas capacidades de absorción de CO₂, véanse, por ejemplo, las patentes mencionadas anteriormente. Algunos ejemplos de las aminas sugeridas para las soluciones acuosas que se van a usar como absorbentes son alcanolaminas tales como, por ejemplo, monoetanol amina (MEA), dietanol amina (DEA), trietanol amina (TEA), metildietanolamina (MDEA), diisopropanol amina (DIPA), diglicol amina (DGA), metil monoetanol amina (MMEA), 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP). La MEA se usa habitualmente como absorbente de referencia en los ensayos para posibles nuevos absorbentes.

La cinética de la reacción, la demanda de calor, el calor de la reacción, la carga en equilibrio de la amina, la degradación, la estabilidad, la solubilidad en agua y la capacidad de absorción de las diferentes aminas son de interés cuando se selecciona un potencial absorbente para la captura de CO₂ a escala industrial.

- 45 Las aminas también tienen tendencia a la degeneración y son corrosivas en el entorno en el que se usan. Las aminas se degradan tanto por una degradación térmica como por una degradación oxidante, a través de diferentes mecanismos. La degradación es indeseada, tanto porque la degradación inactiva el absorbente como porque causa una necesidad de realizar una recarga de la amina en la planta, ya que se producen potencialmente grandes cantidades de productos de desecho, y porque la operación a largo plazo será más dependiente de una unidad de recuperación para recuperar las aminas usables unidas a los productos de degradación (las denominadas sales de aminas termoestables).

Por oposición a las aplicaciones tempranas de la tecnología de absorción basada en aminas como tratamiento para el gas natural, cuando se captura a partir de gases de combustión, el gas tratado es liberado a la atmósfera. Esto implica un riesgo de emisiones de componentes de aminas volátiles o de los productos de degradación al medio

ambiente.

Por lo tanto, las aminas con menos degradación causarán una menor emisión de los productos de degradación en el gas emitido limpio que sale de la planta.

5 Recientes desarrollos en la tecnología con aminas han revelado que las reacciones entre los NOx del gas de combustión y las aminas secundarias del disolvente pueden dar lugar a la formación de un grupo de compuestos carcinógenos denominados nitrosaminas. Puede haber presentes aminas secundarias como parte del disolvente, o formarse como productos de degradación. La formación de nitrosaminas se limita evitando el uso de aminas secundarias y limitando la degradación del disolvente.

10 La corrosión es una preocupación tanto porque es perjudicial para partes importantes de la planta, como porque reduce la esperanza de vida de la misma, o provoca una necesidad de elementos constructivos más caros, y porque los productos de la corrosión, tales como los iones de Fe, pueden ser perjudiciales para el absorbente al provocar un mayor grado de degradación.

15 El documento WO2010134926A1 se refiere composiciones acuosas poco volátiles que comprenden una amina termoestable y agua. Se recogen varias aminas termoestables, indicadas como termoestables hasta entre 130 y 170 °C. Entre las aminas mencionadas se encuentran la piperazina (PZ), las piperazinas sustituidas, el 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), y diferentes aminoalquil alcoholes, tales como el 3-amino-1-propanol (AP), el 4-amino-1-butanol (AB), etc. No hay ninguna indicación sobre la degradación oxidante a bajas temperaturas, ni del efecto de las aminas sobre la corrosión.

20 CO₂ Absorption in Aqueous Solutions of a Polyamine (PZEA), a Steenriquecidally Hindered Amine (AMP), and their Blends, Chemical Engineering & Technology, Volumen 33, publicación 3, páginas 461-467, marzo de 2010, describe ensayos de soluciones acuosas de aminas y mezclas de aminas, y del comportamiento de las soluciones de amina ensayadas en la captura de CO₂. Se describe el uso de PZEA como activador de las soluciones de MEA, de PMEA y de MEA.

25 Structure and activity relationships for amine based CO₂ absorbents-I, International Journal of Greenhouse Gas Control 1 (2007), página 5-10, se refiere a ensayos de las propiedades de absorción de CO₂ de aminas, tales como aminoalquil alcoholes, en función de la longitud de la cadena. La estabilidad de los absorbentes no se analizó en esta publicación.

El documento WO 2010/037825 A desvela un absorbente acuoso de CO₂ que comprende una combinación de una amina con impedimento estérico y una monoalcanolamina.

30 El documento CN 101279181 desvela un disolvente para la separación del dióxido de carbono de una mezcla gaseosa que incluye una amina de alcohol propílico y otros compuestos.

35 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, en el que los absorbentes mejorados tienen una resistencia mejorada a la degradación oxidante y son menos corrosivos para los materiales constructivos usados habitualmente en comparación con los absorbentes habituales. Un objetivo adicional es proporcionar un absorbente con un bajo riesgo de formación de nitrosamina. Un objetivo adicional es proporcionar un absorbente y un procedimiento mejorados para la captura de CO₂ que tenga una menor demanda de energía para la regeneración del absorbente, al mismo tiempo que se obtiene una cinética de reacción y una capacidad de absorción aceptables. También es un objeto proporcionar un procedimiento para el uso del nuevo absorbente.

40 **Sumario de la invención**

Según un primer aspecto, la invención se refiere a un absorbente de CO₂ acuoso que comprende una combinación de 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) y 3-amino-1-propanol (AP), o de AMP y 4-amino-1-butanol (AB).

45 Sorprendentemente se ha averiguado que un absorbente de CO₂ que comprende AMP y AP, o AMP y AB, tiende mucho menos a la degradación oxidante que otros bien conocidos absorbentes "habituales", tales como la MEA sola o la MEA junto con AMP. Adicionalmente, el presente absorbente es bastante menos corrosivo, tanto en ensayos de laboratorio como en una planta piloto. Se sabe que la liberación de iones en el absorbente causada por la corrosión aumenta la degradación oxidante de las aminas. Consecuentemente, dado que el presente absorbente es menos corrosivo para las partes de la planta, se liberan menos iones en el absorbente, lo que se añade a la inherente resistencia frente a la degradación oxidante del presente absorbente de amina.

50 Como los presentes absorbentes son aminas primarias, se cree que la formación de nitrosaminas se reducirá sustancialmente al usar los presentes absorbentes para la captura de CO₂. También, como los presentes absorbentes tienden menos a la degradación, se cree que la formación de nitrosaminas estará sustancialmente reducida al usar los presentes absorbentes para la captura de CO₂. Adicionalmente, se ha encontrado que los presentes absorbentes son unos prometedores candidatos para las plantas a escala industrial, según se ha medido en los ensayos de la velocidad de absorción y de la velocidad de desorción, respectivamente, frente a la

concentración de CO₂.

Según una primera realización, la concentración de AMP es de entre el 10 y el 35 % en peso, y la concentración de AP o de AB es de entre el 10 y el 40 % en peso. El límite superior para la concentración de AMP se establece debido a la precipitación formada tras la reacción con CO₂ a unas mayores concentraciones de AMP en una solución acuosa. Tradicionalmente, la concentración total de solutos en un absorbente acuoso está limitada a aproximadamente el 50 % en peso para evitar una viscosidad demasiado elevada de la solución, y debido a la necesidad de una cierta cantidad de agua. El 50 % en peso de concentración total de AMP y de AB o de AP no es, sin embargo, un límite absoluto. Sin embargo, actualmente se asume que la concentración total en una planta operativa será menor del 60 % en peso, tal como del 50 % en peso o menor.

- 5
- 10 Según una realización, la concentración de AMP es de al menos el 10 % en peso, tal como de al menos el 20 % en peso, tal como de al menos el 25 % en peso, o de al menos el 30 % en peso. La concentración de AP o de AB es de al menos el 10 % en peso, tal como de al menos el 20 % en peso, tal como de al menos el 25 % en peso, o de al menos el 40 % en peso.

Según una realización, el absorbente comprende una combinación de AMP y AP.

- 15 Según un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la captura de CO₂ a partir de un gas que contiene CO₂, tal como un gas emitido de una planta de energía térmica o de una planta industrial, en el que el gas que contiene CO₂ se pone en un flujo a contracorriente con un absorbente de CO₂ en un absorbedor para dar un gas empobrecido en CO₂ que es liberado en las proximidades, y un absorbente enriquecido en CO₂ que se recoge en la parte inferior del absorbedor, se regenera y se recicla en el absorbedor, en el que el absorbente de CO₂ es un absorbente como se ha descrito anteriormente.
- 20

Según un tercer aspecto, la presente invención se refiere a un uso de una solución acuosa de una combinación de AMP y AP o de AMP y AB como un absorbente de CO₂ en un procedimiento para la captura de CO₂ a partir de un gas que contiene CO₂.

- 25 Según una realización, el AMP se usa en una concentración de entre el 10 y el 35 % en peso, y el AP o el AB se usa a una concentración de entre el 10 y el 40 % en peso.

Breve descripción de los dibujos

- La Fig. 1 es una gráfica de la velocidad de absorción frente a la concentración de CO₂ para un absorbente comparativo y dos absorbentes según la invención,
la Fig. 2 es una gráfica de la velocidad de absorción frente a la concentración de CO₂ para un absorbente comparativo y dos absorbentes según la invención,
la Fig. 3 visualiza el ensayo de degradación oxidante de dos absorbentes comparativos y un absorbente según la invención, en presencia y en ausencia de iones de Fe,
fig. 4 visualiza los resultados del ensayo del efecto corrosivo de dos absorbentes comparativos, y un absorbente según la invención,
la Fig. 5 es un croquis principal de una planta piloto usada para el ensayo,
la Fig. 6 visualiza los resultados de la corrosión en forma de la concentración de iones de Fe en los absorbentes en una planta piloto en función de las horas de funcionamiento;
la Fig. 7 visualiza los resultados de la corrosión en forma de la concentración de iones de Cr en los absorbentes en una planta piloto en función de las horas de funcionamiento,
la Fig. 8 visualiza los resultados de la corrosión en forma de la concentración de iones de Ni en los absorbentes en una planta piloto en función de las horas de funcionamiento,
la Fig. 9 visualiza los resultados de la degradación relativa para las diferentes aminas después de 1.000 horas de uso en una planta piloto, y
la Fig 10 visualiza los resultados de la formación de nitrosaminas después de 1.000 horas de uso en una planta piloto.
- 30
- 35
- 40
- 45

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a una amina absorbente mejorada para la captura de CO₂ y a un procedimiento para la captura de CO₂ usando la amina absorbente mejorada.

- La invención se basa en la mezcla de dos aminas primarias diferentes que tienen diferentes cinéticas de reacción, siendo una, una amina con impedimento estérico, a saber, el 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), y siendo la otra una monoalcanolamina, a saber, el 3-aminopropanol (AP) o el 4-aminobutanol (AB).
- 50

- Al ser el AMP una amina con impedimento estérico, se sabe que tiene unas bajas necesidades de energía para la regeneración del absorbente, pero la lenta cinética de reacción tiene un impacto negativo en el absorbedor ya que requiere un mayor tiempo de contacto entre el gas que contiene el CO₂ y el absorbente en el absorbedor. Por oposición a la amina de referencia, la MEA, usada habitualmente al 30% en peso, lo que se corresponde con una concentración molar de 5 mol/l, el AMP no puede usarse solo en unas concentraciones mayores de
- 55

aproximadamente 4 mol/l, lo que se corresponde con aproximadamente el 35 % en peso, debido a la precipitación que se forma tras la reacción con CO₂. Esto limita la capacidad de absorción del AMP, salvo que se use un segundo componente en combinación.

5 Por otro lado, se sabe que el AP y el AB tienen unas elevadas necesidades de energía, pero unas cinéticas de reacción más rápidas. Las Figuras 1 y 2 muestran que el AMP + el AP tienen una mayor capacidad cíclica y son mejores con respecto al arrastre que la MEA de referencia de la industria, lo que implica que A + B tiene una menor necesidad energía que la MEA como absorbente para la captura postcombustión de CO₂.

10 Según la presente invención se ha averiguado que un absorbente acuoso de CO₂ que comprende entre el 10 y el 35 % en peso de AMP, y entre el 10 y el 40 % en peso de AP o de AB, tiene una tendencia sustancialmente menor a una degradación térmica y oxidante que la MEA, el absorbente habitual de la industria. Adicionalmente, el nuevo absorbente muestra una buena cinética de reacción, capacidad de absorción y bajas necesidades de energía.

15 Se prefiere que al menos el 15 % en peso, tal como, por ejemplo, al menos el 20 % en peso o al menos el 25 % en peso, tal como aproximadamente el 30 % en peso, de AMP esté presente en el absorbente. También se prefiere que al menos el 15 % en peso, tal como, por ejemplo, al menos el 20 % en peso o al menos el 25 % en peso, tal como aproximadamente el 30 % en peso, de AP o de AB, esté presente en el absorbente.

20 Las anteriormente mencionadas concentraciones de las aminas se corresponden con una concentración total de amina del 50 % en solución acuosa, y una proporción ponderal entre el AMP y el AP o el AB de entre 10:40 y 35:15, tal como, por ejemplo, de entre 10:40 y 35:15, de entre 20:30 y 30:20, de 25:25. A continuación se han llevado a cabo diferentes ensayos de los ejemplos de absorbentes según la presente invención y ejemplos comparativos que usan MEA sola. La parte experimental se divide en una primera parte introductoria de los experimentos de cribado para una comparación relativa preliminar de las características importantes de los diferentes absorbentes del ensayo, tales como la velocidad de absorción, la capacidad de absorción, la capacidad cíclica, la viscosidad y el equilibrio de absorción, y la segunda parte incluye los ensayos realizados en una planta piloto.

Experimentos de cribado

25 Se llevaron a cabo experimentos de cribado para obtener una primera indicación de la velocidad de absorción y de la velocidad de desorción de las mezclas candidatas de aminas en comparación con la MEA (5 M) al 30 % en peso como una referencia de la industria. La velocidad de absorción es una medida de las propiedades de mejora de la transferencia de masa de un absorbente, que están relacionadas directamente con la altura necesaria del absorbedor. Con un absorbente de reacción más rápido, la altura de la torre del absorbedor puede reducirse. La capacidad cíclica del disolvente es la diferencia entre la carga alcanzable de CO₂ en las condiciones de absorción y la carga mínima de CO₂ conseguida en las condiciones de desorción. La absorción/desorción del gas emitido se basa en el cambio de temperatura como el mecanismo más importante. Los disolventes con una sensibilidad significativa a la temperatura en su capacidad de absorción tendrán una mayor capacidad cíclica, necesitando así menos circulación líquida por mol de CO₂ capturado, y necesitarán menos energía. En el proceso real, la desorción normalmente se lleva a cabo a 110-130 °C. Las curvas de cribado de la desorción, basadas en el aumento de la temperatura desde 40 °C (condición de cribado de la absorción) hasta 80 °C, proporcionan una importante comparación relativa de la sensibilidad a la temperatura y de la capacidad cíclica para diferentes disolventes.

40 Los ensayos se llevaron a cabo con un aparato diseñado para dar una rápida comparación relativa de la velocidad de absorción y de la capacidad de absorción de los disolventes con un potencial de utilización en un proceso de absorción industrial. El procedimiento de comparación se ha usado para estudios comparativos desde 1993 (véase, por ejemplo, Erga et al., 1995). Al ser un aparato para una comparación relativa, la interpretación de los resultados se basa en la especificación de un caso base de amina con una concentración específica.

45 La velocidad de absorción es una medida de las propiedades de mejora de la transferencia de masa de un absorbente, lo que está relacionado directamente con la altura necesaria del absorbedor. Con un absorbente que reacciona más rápido, la altura de la torre normalmente puede reducirse. La capacidad de absorción del disolvente es una propiedad importante como premisa para una elevada capacidad cíclica del proceso. Pueden realizarse observaciones adicionales a partir de los experimentos de cribado relativos a la magnitud de la espumación, la posible precipitación y la decoloración tras la carga de CO₂ que puede ser indicativa de una degradación del disolvente. Los ensayos de cribado se llevan a cabo para proporcionar indicaciones para la selección de los niveles de concentración apropiados de AMP y de AP.

Se ensayaron diferentes concentraciones de AP/AMP, y se compararon con la MEA 5 M (al 30 % de en peso). La reproducibilidad se ha controlado mediante una reproducción del ensayo con un 30 % de MEA.

55 La capacidad de absorción del disolvente es una premisa importante para maximizar la capacidad cíclica del proceso. Con MEA y AP, la capacidad de absorción está limitada por la estequiometría de la reacción a aproximadamente 0,5 moles de CO₂/mol de amina a la presión ambiental. Dado que el AMP es una amina con impedimento estérico y forma bicarbonato, puede ser cargada hasta más de 0,5 moles de CO₂/mol de amina dependiendo de la presión parcial de CO₂ con una carga máxima teóricamente enriquecida de 1,0. Sin embargo, debe apreciarse que para que la capacidad cíclica sea alta con AMP, también es necesaria una presión en equilibrio

elevada del CO₂ en las condiciones de absorción.

El aparato para el cribado de la transferencia de masa se usa para medir la velocidad de absorción del CO₂ a 40 °C, seguido de las mediciones de la velocidad de desorción con nitrógeno a 80 °C. El gas es distribuido a través del difusor de vidrio sinterizado, que crea burbujas de gas que ascienden a través del líquido. Desde la superficie de estas burbujas, en primer lugar, se absorbe el CO₂ en el líquido a 40 °C hasta que se obtiene un equilibrio del 95 %, que se corresponde con un 9,5 % de CO₂ en el gas efluente. A continuación, se calienta la solución enriquecida a 80 °C, y comienza la desorción con nitrógeno puro hasta que la concentración de CO₂ en el gas efluente desciende hasta un 1 % en vol. Un ordenador controla el sistema de válvulas solenoides de suministro de gas y de enfriamiento o calentamiento del baño de agua.

- 10 El contenido en CO₂ del gas efluente se mide mediante un analizador de CO₂ por IR. Después de cada experimento, se mide el peso del líquido acumulado, y se compara con la cantidad neta absorbida de CO₂. Esto es para asegurar que no se pierde disolvente por evaporación. También se tomaron muestras del disolvente para un análisis de CO₂ después de la secuencia de absorción y desorción.

Resultados para el AMP, y para AMP + AP

- 15 La Figura 1 ilustra los resultados de la velocidad de absorción frente a la concentración de CO₂ obtenidos con las siguientes concentraciones de alcanolamina en un disolvente acuoso con un 20 % en peso de una solución de AMP + un 30 % en peso de AP, un 26,7 % en peso de AMP + un 22,5 % en peso de AP y un 30 % en peso de MEA, mientras que la figura 2 ilustra la velocidad de desorción frente a la concentración de CO₂ para los mismos absorbentes.
- 20 La Figura 1 muestra que la solución de amina al 20 % en peso de AMP + un 30 % en peso de AP tiene una velocidad de absorción comparable a la MEA, y una mayor capacidad. La del 26,7 % en peso de AMP + un 22,5 % en peso de AP tiene una menor velocidad de absorción y una menor capacidad que la MEA, pero todavía es un candidato prometedor como absorbente.
- 25 La Figura 2 indica que ambas soluciones de aminas que comprenden AMP + AP tienen una mayor capacidad neta de CO₂ que la MEA sola. Consecuentemente, ambas soluciones de AMP + AP son prometedoras como absorbentes de CO₂.

Degradación oxidante

- 30 Los experimentos de degradación oxidante se llevaron a cabo inyectando un gas a reacción que contiene aire y CO₂ a través de un vidrio sinterizado en una solución de amina precargada con CO₂ en un recipiente de reacción de vidrio. El caudal del gas y la composición del gas de reacción son controlados por los controladores del flujo de masa (MFC). El recipiente de reacción tiene un revestimiento termostático que está conectado a un baño de agua con objeto de obtener una temperatura constante de 55 °C. En la parte superior del recipiente de reacción hay conectados dos condensadores intensivos de 400 mm que son refrigerados con agua del grifo. Después de los condensadores, el gas se lleva a través de un frasco de lavado de gases antes de que se lleve a una campana extractora ventilada. Los experimentos se llevan a cabo durante aproximadamente 500 h y se recogen muestras para el análisis de la amina a intervalos regulares. La diferencia entre la concentración inicial y final de la amina proporciona una medida de la degradación de la amina.
- 35

- 40 La Figura 3 ilustra la degradación oxidante de tres aminas diferentes absorbentes para CO₂, en ausencia y en presencia de iones de Fe. Las tres diferentes soluciones de aminas eran un 20 % en peso de AMP + un 30 % en peso de AP (un absorbente según la presente invención), un 25 % en peso MEA + un 25 % en peso AMP, y un 30 % en peso MEA.

- 45 Los resultados visualizados en la figura indican que el absorbente según la presente invención, es decir, el 20 % en peso de AMP + el 30 % en peso de AP, muestra una resistencia sustancialmente mejorada a la degradación que los absorbentes que comprenden MEA + AMP, o MEA sola, tanto en ausencia como en presencia de iones de Fe en la solución.

Los ensayos que incluyen iones de Fe ilustran cómo puede verse afectada la velocidad de degradación por los iones de Fe resultantes de la corrosión de los materiales ferrosos de la planta. Es evidente que los iones de Fe aumentan la degradación de todos los absorbentes ensayados.

Efecto corrosivo de los absorbentes

- 50 Los experimentos sobre el efecto corrosivo del sistema de CO₂-aminas-agua se llevaron a cabo usando celdas de acero inoxidable (316SS, DO = ½", espesor = 1,7 mm). Cada celda tenía un volumen de aproximadamente 27 cm³ y está equipada con una válvula Swagelok. Un conjunto de experimento consistía en 5 celdas. Cada celda se lavó abundantemente con N₂ (99,999 %) para purgar el aire del interior de la celda. Después se inyectó una cierta cantidad de solución de amina cargada de CO₂ (~ 15 cm³) en la celda, y la parte superior de la celda se lavó abundantemente con N₂ antes de cerrar la válvula para asegurar que no había aire en el interior de la celda.
- 55

Después, las células se colocaron en un horno de convección forzada a 135 °C durante 5 semanas. Se extrajo una celda cada semana para el análisis de los metales mediante una espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).

La Figura 4 ilustra el efecto corrosivo de los diferentes absorbentes de CO₂ de amina acuosa, medido según el procedimiento descrito anteriormente. La concentración de iones de Fe en la solución de amina después del periodo de ensayo es una clara indicación del efecto corrosivo de la solución de amina en un ensayo estandarizado.

Los resultados ilustrados en la figura 4 indican claramente que el absorbente según la presente invención es bastante menos corrosivo que la MEA + AMP, o que la MEA sola.

Combinando los resultados de la degradación oxidante en presencia y en ausencia de iones de Fe y el efecto corrosivo de los absorbentes de amina ensayados, es muy probable que el absorbente según la presente invención tenga una tendencia bastante menor a la degradación oxidante en una planta de captura de CO₂ debido a dos efectos diferentes. En primer lugar, el presente absorbente muestra una menor velocidad de degradación que los absorbentes comparativos, tanto en presencia como en ausencia de iones de Fe en una degradación oxidante en unas condiciones y a una concentración de iones de Fe estandarizadas. En segundo lugar, el efecto corrosivo del presente absorbente es sustancialmente menor que el de los absorbentes comparativos. Esto significa que la concentración de iones de Fe en el absorbente que circula en una planta permanecerá baja durante un periodo más largo, y la concentración de iones de Fe muy probablemente permanecerá baja durante la vida útil de la planta, mediante el uso del presente absorbente. Este es una indicación de que la degradación del presente absorbente será sustancialmente menor que la de los absorbentes comparativos en una planta de captura de CO₂.

20 *Ensayos en una planta piloto*

Se llevó a cabo una campaña de ensayos en una pequeña planta piloto para la absorción postcombustión de CO₂ según se ilustra en la figura 5. El gas emitido, generado por medio de un quemador de propano que puede ser adaptado para gas natural, o un gas de combustión derivado del carbón mediante la mezcla con aire o el reciclado del CO₂, respectivamente, es introducido a través de un tubo de emisión 1. El gas emitido por el tubo de emisión es introducido en un refrigerador de contacto directo 2 donde el gas emitido se lava y se humidifica mediante un flujo a contracorriente con agua. El gas emitido enfriado y humidificado es introducido después en un absorbedor, donde el gas emitido se pone en un flujo a contracorriente con un absorbente acuoso introducido a través de una tubería de amina empobrecida 4, en un empaquetamiento no mostrado. El absorbente enriquecido que ha absorbido el CO₂ se recoge en el fondo del absorbedor y es extraído a través de una tubería del absorbente enriquecido 5, mientras que el gas emitido empobrecido en CO₂ es liberado en los alrededores a través de un tubo de emisión empobrecido 6 después de ser lavado en las secciones de lavado por medio de agua reciclada a través de los circuitos de refrigeración de agua de lavado 19, 19'.

El absorbente enriquecido del tubo 5 se calienta frente al absorbente empobrecido en la línea 4 por medio de un intercambiador de calor 7 antes de ser introducido en una columna de regeneración 8 en la que el absorbente enriquecido es arrastrado por el flujo a contracorriente hasta vapor. El gas arrastrado es generado en un rehervidor 11 en el que el absorbente empobrecido recogido en la parte inferior de la columna de regeneración es introducido a través de una tubería de extracción del absorbente empobrecido 10. El calor para la producción de vapor en el rehervidor es añadido por medio del vapor introducido en la tubería de vapor 13, el vapor de la tubería 13 es condensado en el rehervidor y es extraído a través de la tubería de condensado 13'.

El absorbente empobrecido es extraído del rehervidor 11 a la tubería del absorbente empobrecido 4 y reciclado en el absorbedor de fondo. El vapor y el CO₂ liberados desde el absorbente en la columna de regeneración se lavan en secciones de lavado no mostradas mediante un flujo a contracorriente de agua recirculante en los circuitos de refrigeración de agua de lavado 20, 20', antes de ser extraídos a través de la tubería de recolección de CO₂ 9. El CO₂ y el vapor se enfrían en un refrigerador 14, se evaporan en una cámara de evaporación 15 para dar agua, que es reciclada en la columna de regeneración a través de una línea de reciclaje 17, y se seca parcialmente el CO₂ que es extraído a través de una tubería 16 para un tratamiento adicional.

La planta piloto tiene una altura de empaquetamiento del absorbedor de 19,5 m, una altura del desorbedor de 13,6 m y está bien equipada con puertos para muestras de gases y líquidos, sondas de temperatura y de presión y mediciones del flujo de gas/líquido en todas las partes de la planta.

Las muestras del ensayo se extrajeron en los momentos indicados en las figuras 6, 7, 8, desde el absorbente en circulación en la planta piloto, y las muestras del ensayo se ensayaron para evaluar la concentración de iones de Fe, de Ni y de Cr, por ser indicativa del efecto corrosivo de los absorbentes de amina ensayados.

Las Figuras 6, 7, 8 ilustran la concentración de iones de Fe, de Ni y de Cr, respectivamente, en el absorbente de amina durante las 1.000 horas de funcionamiento de la planta piloto. Los resultados del ensayo indican claramente que el absorbente de amina según la presente invención, un 20 % en peso de AMP + un 30 % en peso de AP, es bastante menos corrosivo que los absorbentes comparativos de un 25 % en peso de MEA + y un 25 % en peso de AMP, o de un 30 % en peso de MEA sola.

La Figura 9 ilustra la degradación relativa de la amina después de 1.000 horas de funcionamiento de la planta piloto para un 30 % en peso de MEA, un 25 % en peso de MEA + un 25 % en peso de AMP y un 30 % en peso de AP + un 20 % en peso de AMP.

5 La formación de nitrosaminas es una indicación de la degradación de la amina, como se ha mencionado en la introducción. Se llevaron a cabo ensayos para determinar la formación de nitrosamina durante el funcionamiento de la planta piloto operada según se indica en los anteriores ensayos de la planta piloto. Las muestras del ensayo se extrajeron en los momentos indicados en la figura 10 y se analizaron las nitrosaminas totales mediante una GC-MS-NCD de espacio de cabeza según se liberaba NO después del tratamiento con HCl y CuCl a 70 °C. El procedimiento es una versión modificada del procedimiento descrito por Wang J. et al. en J. Agric. Food Chem, 2005, 53, 4686-4691. La principal modificación instrumental es que se usa una GC-MS-NCD en lugar del analizador tamizador de óxido nítrico.

10 La Figura 10 muestra el desarrollo en la concentración de las nitrosaminas totales en el absorbente de amina durante aproximadamente 1.000 horas de funcionamiento de la planta piloto. Los resultados del ensayo ilustran claramente que la formación de nitrosamina en el absorbente de amina según la presente invención, un 20 % en peso de AMP + un 30 % en peso de AP, está significativamente reducida en comparación con el absorbente de amina que contiene una amina secundaria, tal como un 25 % en peso de AMP + un 15 % en peso de PZ.

15 Los resultados del ensayo visualizados en las figuras 6, 7, 8, 9, 10 confirman que los presentes absorbentes acuosos de amina tienen unos efectos beneficiosos con respecto al efecto corrosivo sobre el acero, y tienen una menor tendencia a la degradación, principalmente a una degradación oxidante, que los absorbentes comparativos ensayados.

20 Todos los resultados del funcionamiento de la planta piloto indican que el actualmente reivindicado absorbente de amina es sustancialmente menos corrosivo y se degrada en un menor grado que los absorbentes de amina comparativos según la técnica anterior.

REIVINDICACIONES

1. Un absorbente acuoso de CO₂ que comprende una combinación de 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) y 3-aminopropanol (AP), o de AMP y 4-aminobutanol (AB).
- 5 2. El absorbente de CO₂ según la reivindicación 1, en el que la concentración de AMP es de entre el 10 y el 35 % en peso, y la concentración de AP o de AB es de entre el 10 y el 40 % en peso.
3. El absorbente de CO₂ según la reivindicación 2, en el que la concentración de AMP es de al menos el 10 % en peso, tal como de al menos el 20 % en peso, tal como de al menos el 25 % en peso, o de al menos el 30 % en peso.
4. El absorbente según la reivindicación 2 o 3, en el que la concentración de AP o de AB es de al menos el 10 % en peso, tal como de al menos el 20 % en peso, tal como de al menos el 25 % en peso, o de al menos el 30 % en peso.
- 10 5. El absorbente según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el absorbente comprende adicionalmente cualquier aditivo convencional.
6. El absorbente según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el absorbente comprende una combinación de AMP y AP.
- 15 7. Un procedimiento para la captura de CO₂ a partir de un gas que contiene CO₂, tal como un gas emitido desde una planta de energía térmica o una planta industrial, en el que el gas que contiene el CO₂ se pone en un flujo a contracorriente con un absorbente de CO₂ en un absorbedor para dar un gas empobrecido en CO₂ que es liberado en las proximidades, y un absorbente rico en CO₂, que se recoge en la parte inferior del absorbedor, regenerado y reciclado en el absorbedor, en el que el absorbente de CO₂ es un absorbente acuoso de CO₂ que comprende una combinación de 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) y 3-aminopropanol (AP), o de AMP y 4-aminobutanol (AB).
- 20 8. Un uso de una solución acuosa de una combinación de AMP y AP o de AMP y AB como un absorbente de CO₂ en un procedimiento para la captura de CO₂ a partir de un gas que contiene CO₂.
9. El uso de la reivindicación 8, en el que el AMP se usa a una concentración de entre el 10 y el 35 % en peso, y el AP o el AB se usa a una concentración de entre el 10 y el 40 % en peso.

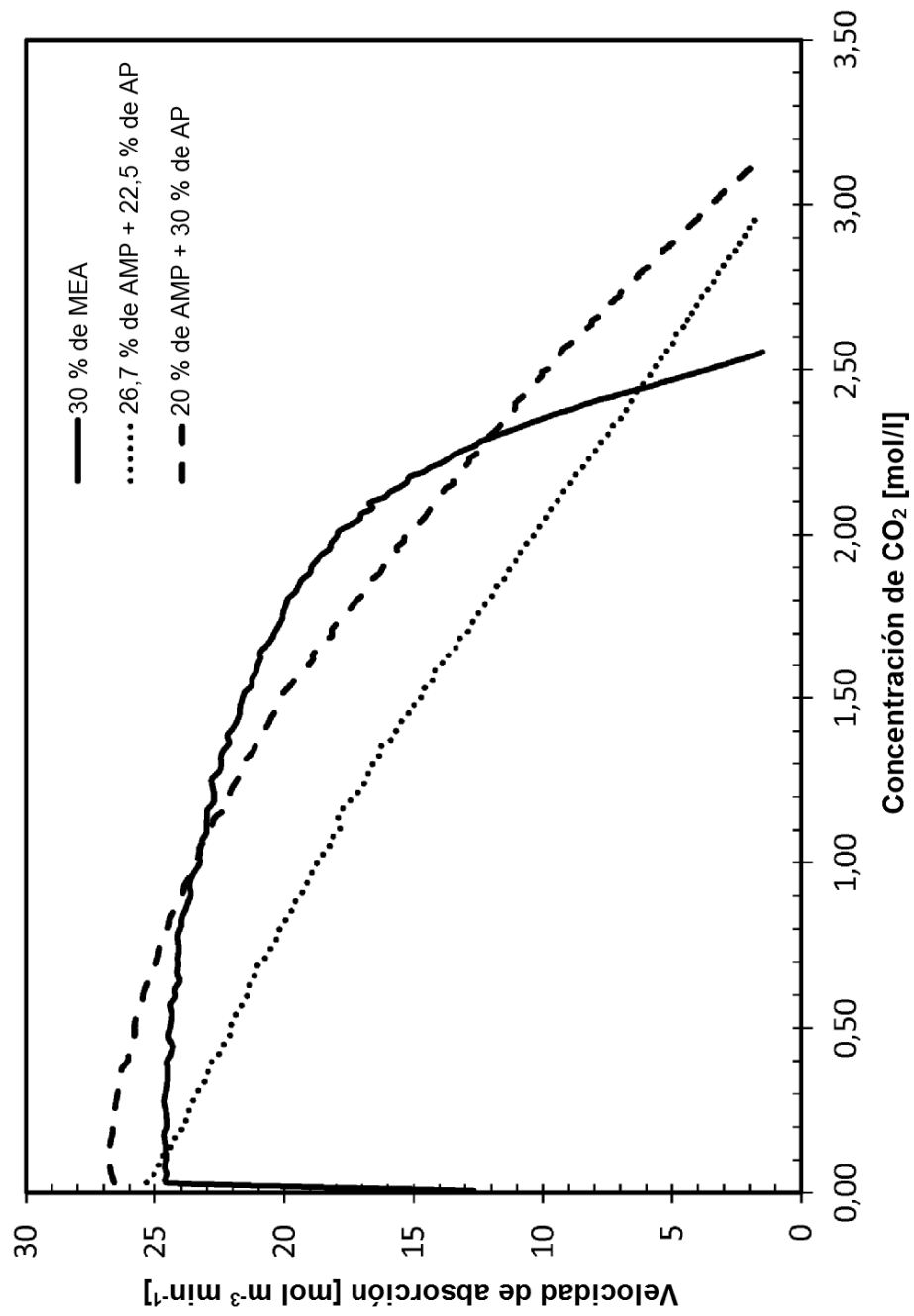


Fig. 1

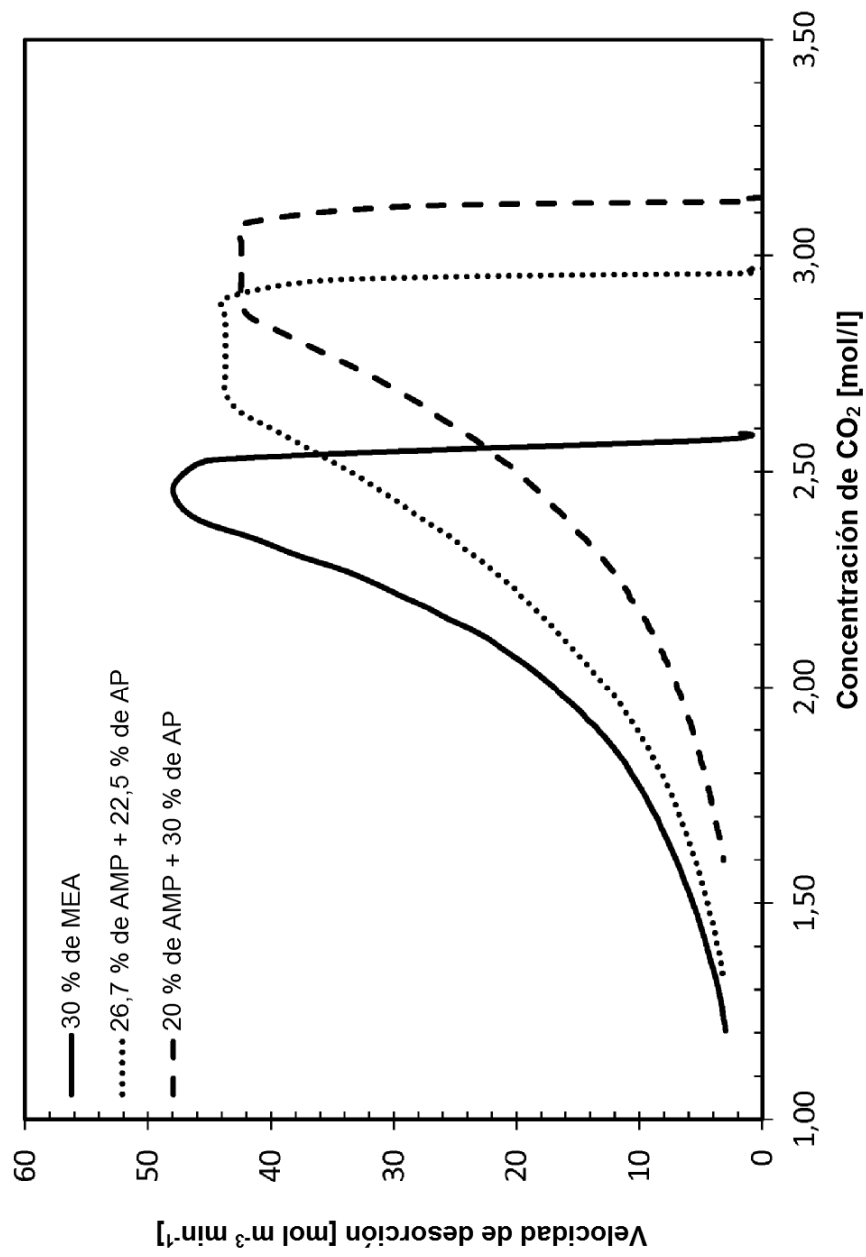


Fig. 2

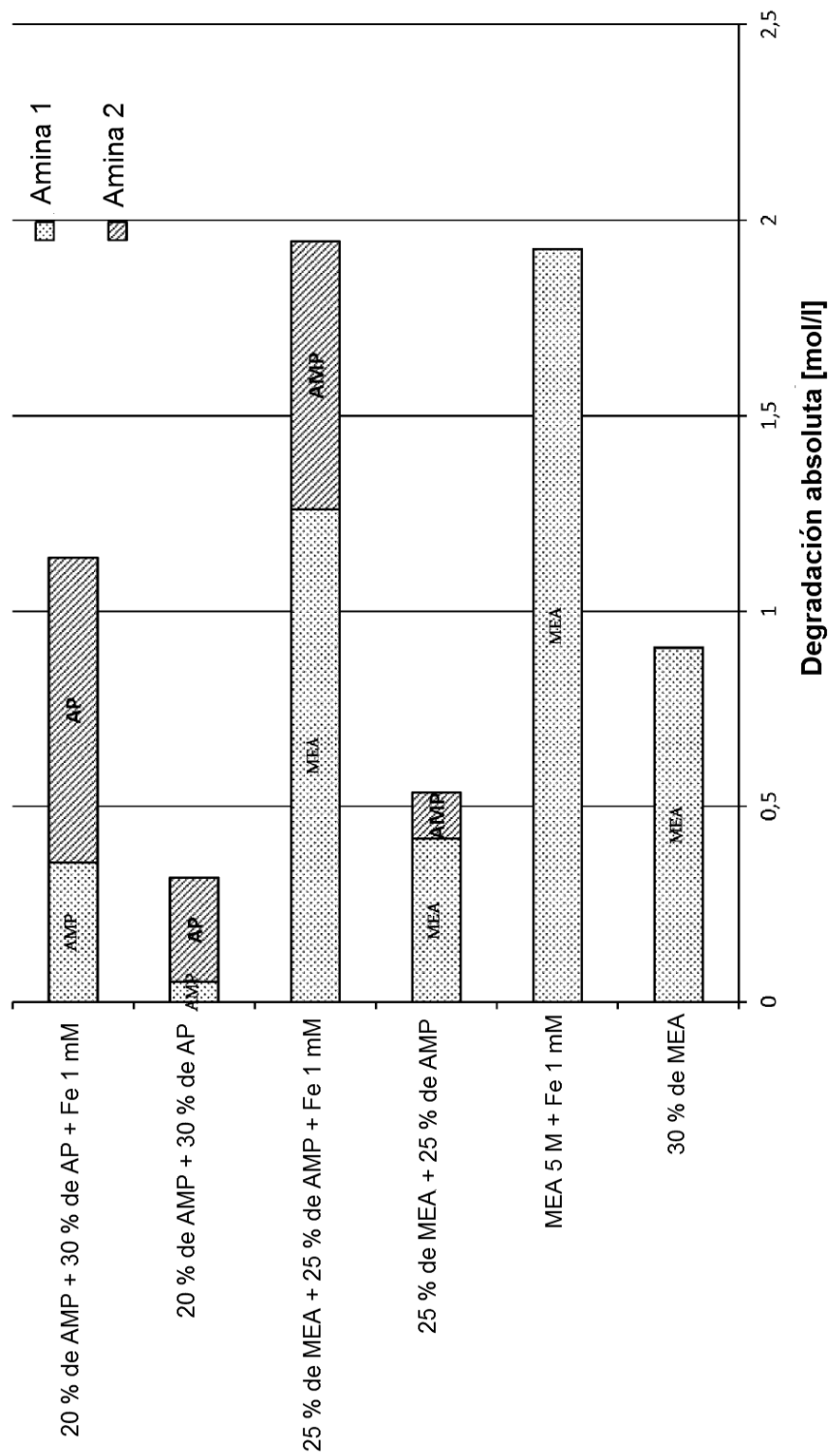


Fig. 3

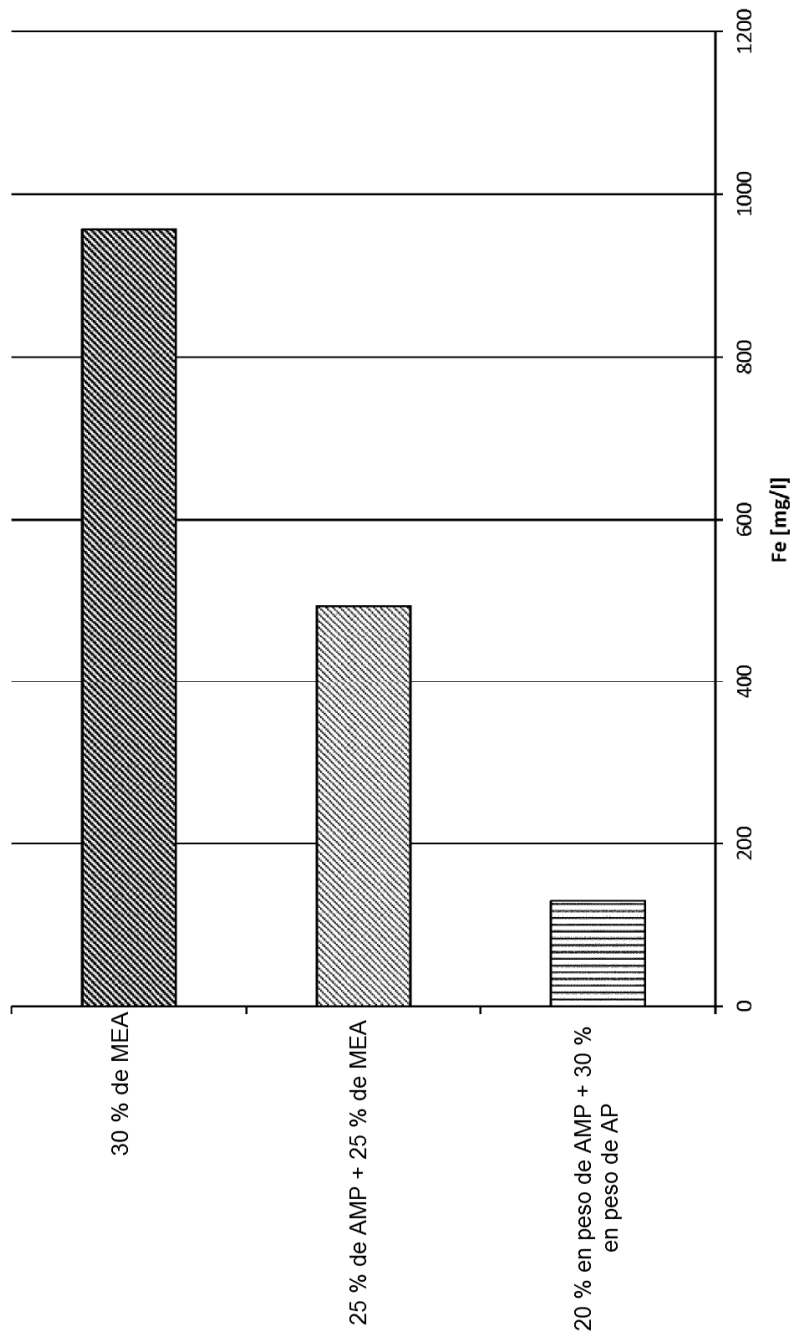


Fig. 4

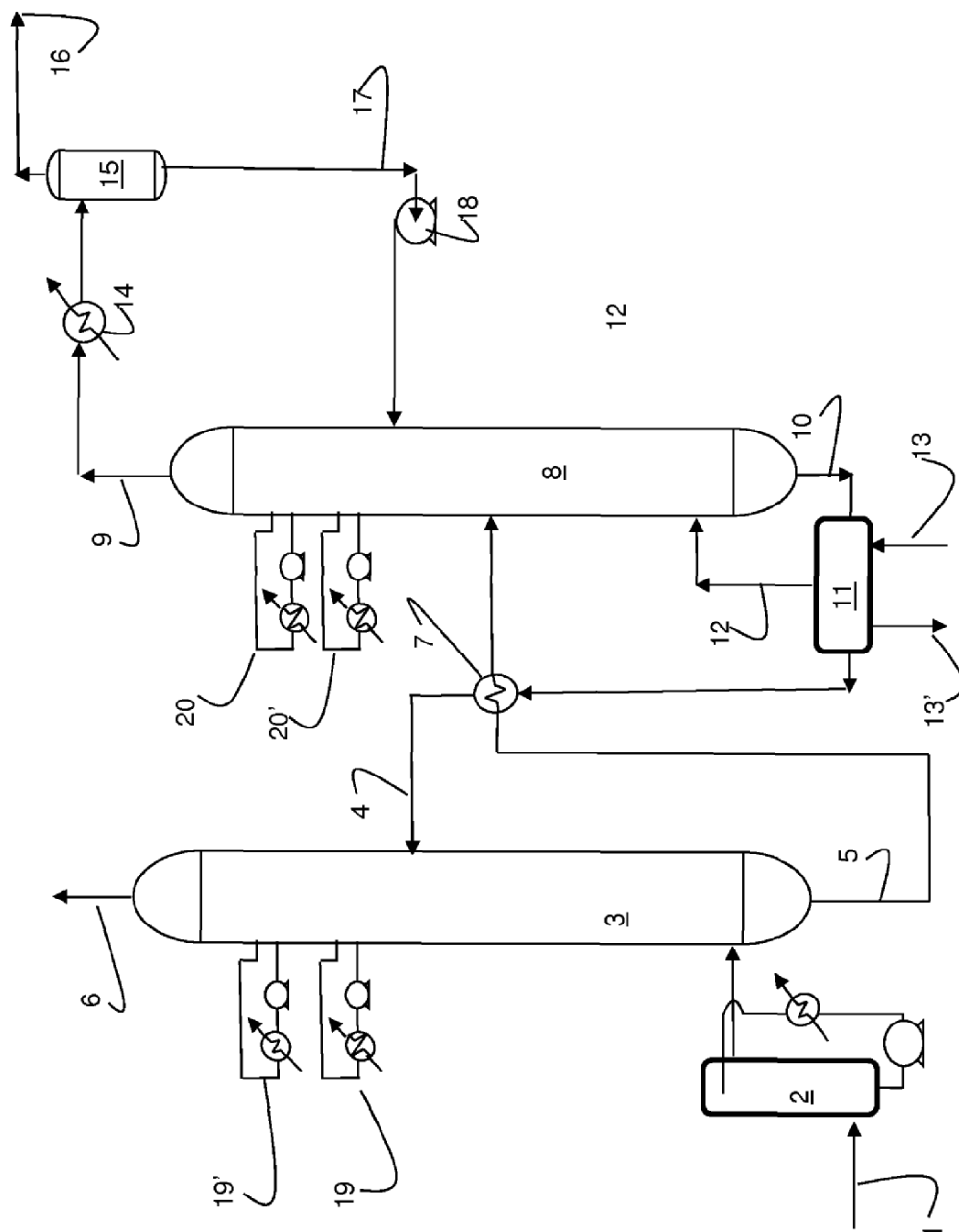


Fig. 5

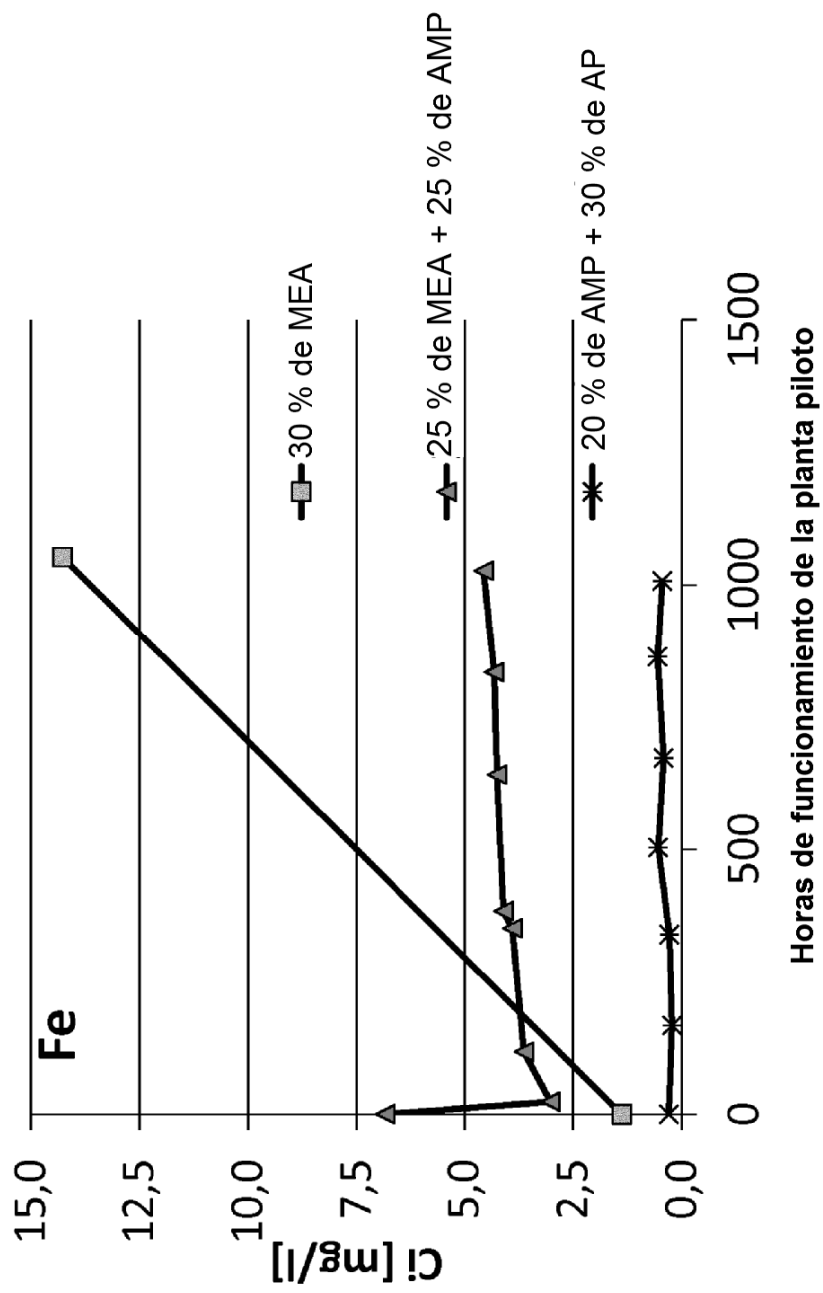


Fig. 6

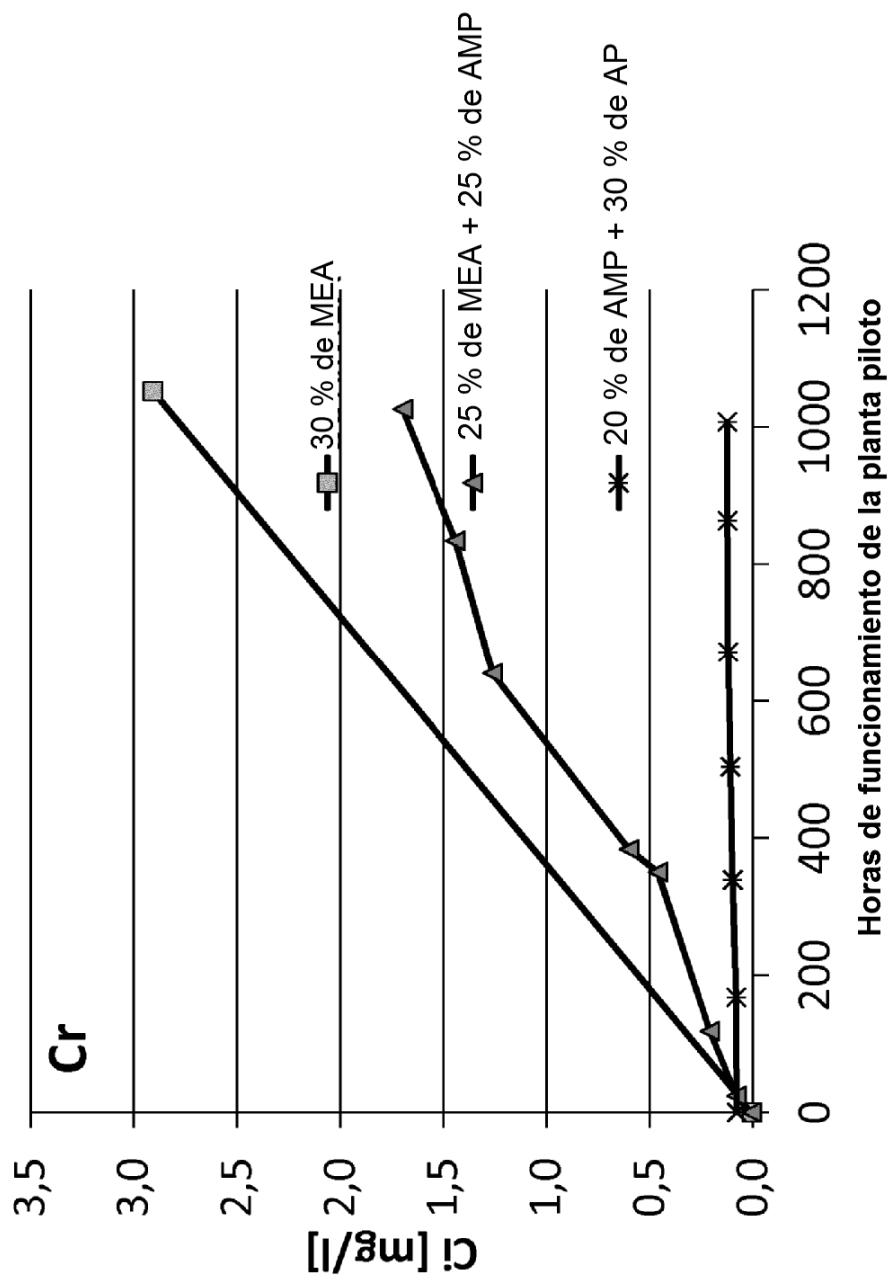


Fig. 7

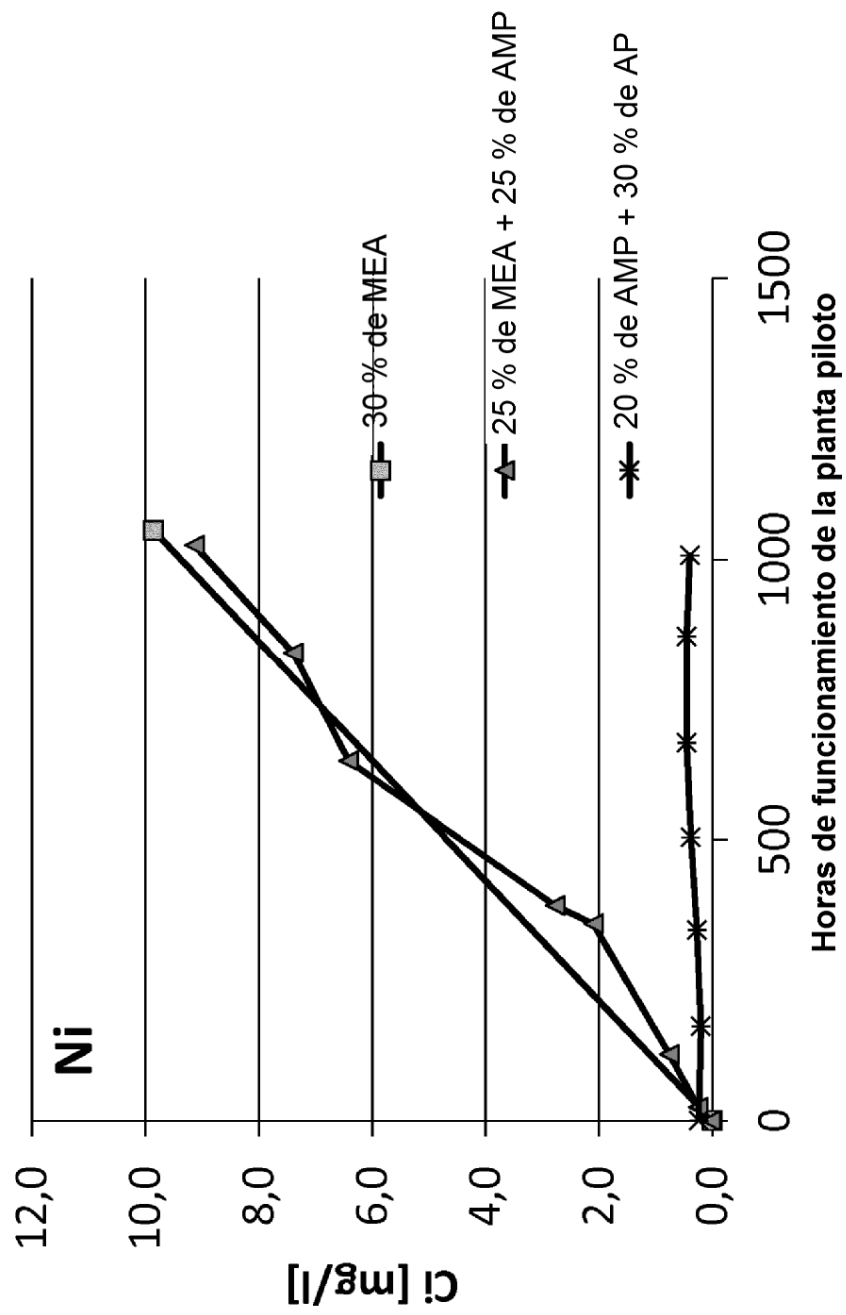


Fig. 8

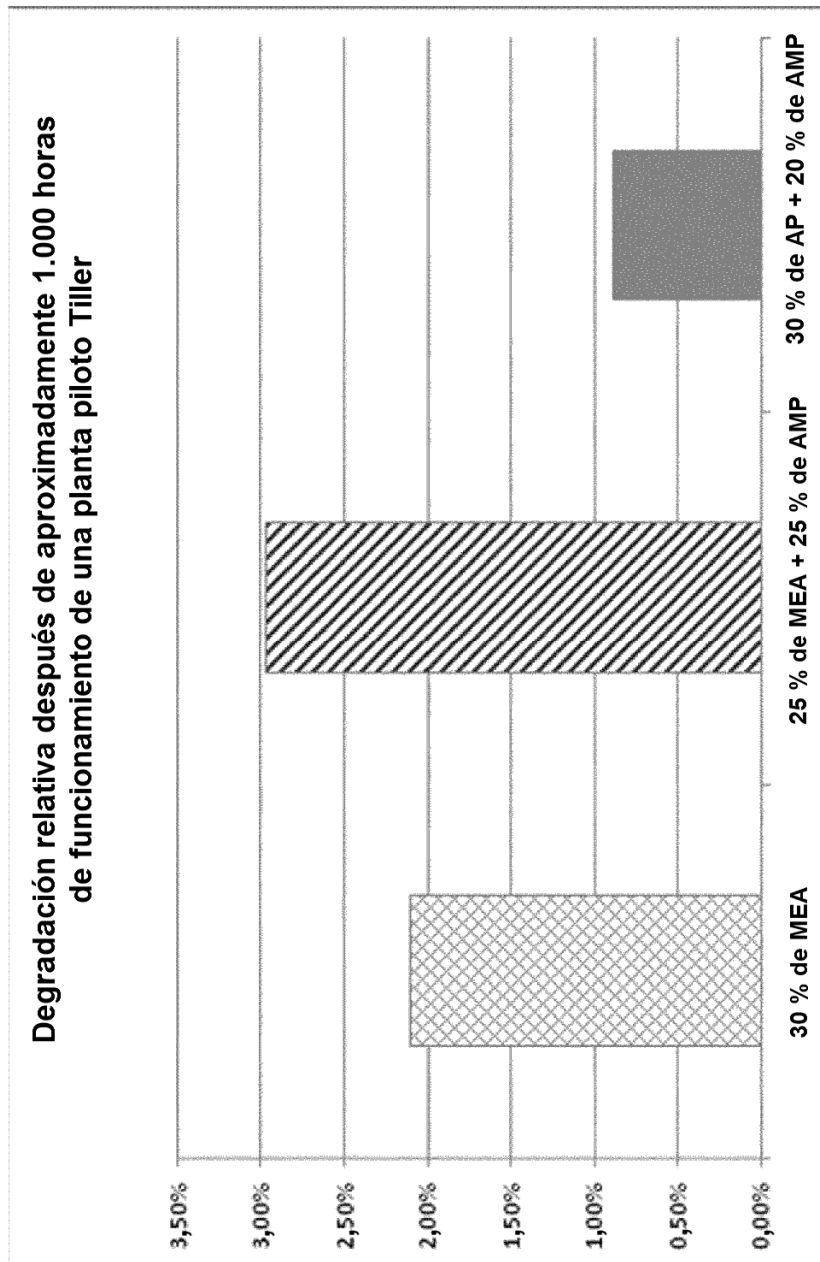


Fig. 9

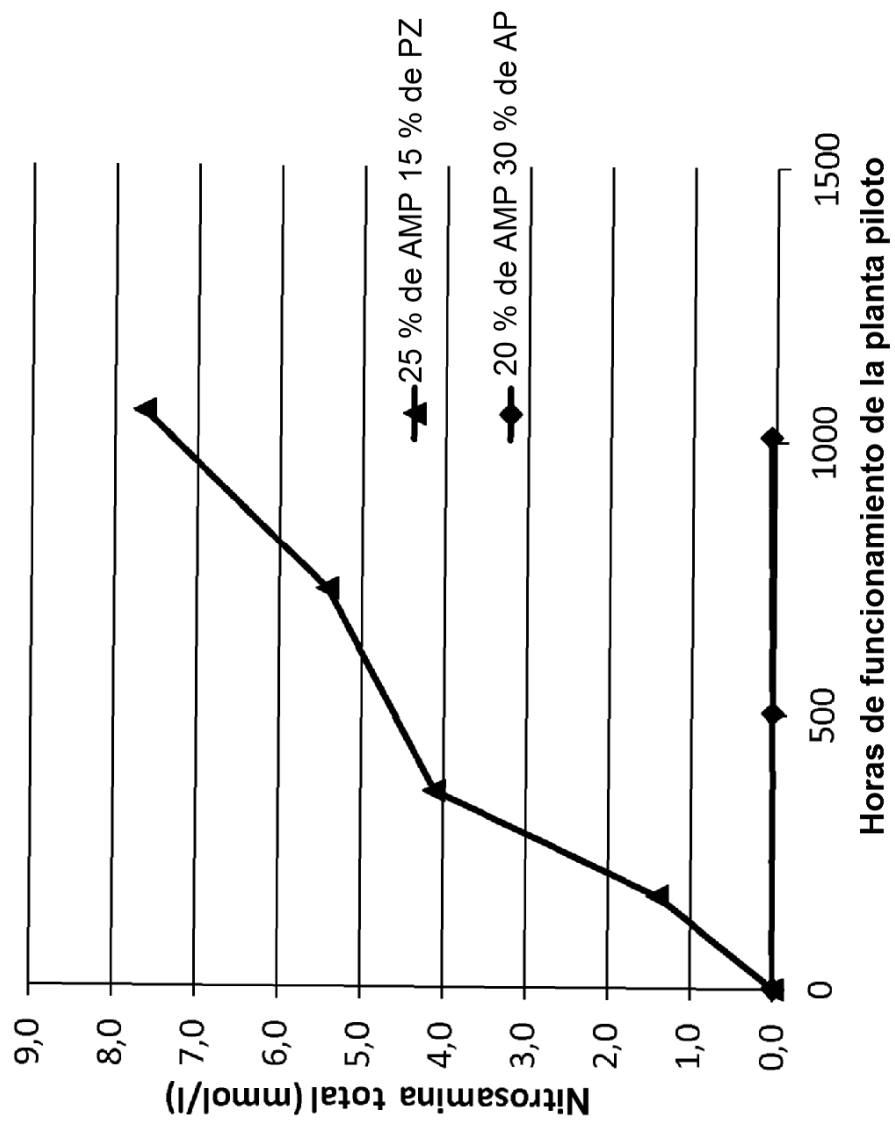


Fig. 10