

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 697 300**

21 Número de solicitud: 201730955

51 Int. Cl.:

B01D 53/14 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

21.07.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

22.01.2019

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE SEVILLA (100.0%)
C/ Pabellón de Brasil - Pº de las Delicias s/n
41013 Sevilla ES**

72 Inventor/es:

**VEGA BORRERO, Fernando;
NAVARRETE RUBIA, Benito;
CAMINO FERNÁNDEZ, José Antonio;
CANO PALACIO, Mercedes;
CORTÉS GALEANO, Vicente Jesús;
CAMINO PEÑUELA, Sara y
GARRIDO LÓPEZ, Jaime**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **COMPOSICIÓN ACUOSA PARA LA SEPARACIÓN DE CO₂ Y/O GASES ÁCIDOS**

57 Resumen:

Composición acuosa para la separación de CO₂, y/o gases ácidos.

La invención se refiere a una composición absorbente para capturar CO₂ o cualquier otro gas ácido de una corriente gaseosa mediante absorción química regenerativa basada en un ajuste optimizado de la capacidad cíclica de trabajo del absorbente.

ES 2 697 300 A1

DESCRIPCIÓN

Composición acuosa para la separación de CO₂ y/o gases ácidos

5 La presente invención se refiere a una composición acuosa y a su uso en la separación de CO₂ y/o gases ácidos mediante un sistema de separación de CO₂ según un proceso la absorción química regenerativa basada en un ajuste optimizado de la capacidad cíclica de trabajo del absorbente y un control optimizado de las condiciones de operación de las corrientes de entrada al regenerador, principalmente
10 en términos de temperatura y reparto de caudales de alimentación al equipo. Por tanto, la presente invención se encuentra encuadrada en el área de la tecnología ambiental y de procesos químicos. En particular, se engloba en el sector de la captura de CO₂ y/o gases ácidos procedentes de fuentes estacionarias de emisión procedentes de instalaciones de combustión industrial, pero es aplicable a otros
15 procesos industriales donde se requiera una separación de CO₂ y/o gases ácidos de cualquier corriente de proceso compuesta por una mezcla de gases.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

20 El proceso de separación de gases ácidos de una corriente gaseosa mediante absorción química regenerativa ha sido empleado desde los años 30 del siglo pasado en numerosos procesos industriales, como el tratamiento de gas de síntesis. En los últimos años, estos procesos han despertado un gran interés a nivel industrial gracias a la posibilidad de ser empleados dentro de las tecnologías de captura y
25 almacenamiento de CO₂ (WO1995/021683 A1).

El esquema general del proceso de separación de CO₂ mediante absorción química fue patentado por R. R. Bottoms (US1783901A). Dicha invención describe un sistema compuesto por un absorbedor, en el que los gases a tratar se ponen en contacto, en
30 contracorriente, con una solución absorbente que separa los gases ácidos (CO₂, H₂S y SO₂) de la corriente principal mediante disolución y reacción química, y un regenerador, donde las condiciones operativas son opuestas al absorbedor, separándose el compuesto ácido del absorbente, quedando éste disponible para su reincorporación al proceso de absorción. Numerosos absorbentes han sido propuestos
35 para ser empleados en este proceso, siendo la mayoría compuestos de base amínica:

monoetanolamina (MEA), trietanolamina (TEA), metildietanolamina (MDEA), diisopropanolamina (DIPA) y diglicolamina (DGA) fueron los primeros compuestos usados en solución acuosa para separar gases ácidos de forma selectiva en corrientes de proceso. Estos compuestos debían ser diluidos en solución acuosa debido a que
5 generan importantes problemas de corrosión. A partir de los años 50, diversas compañías químicas como DOW, BASF o UOP desarrollaron formulaciones propias en propiedad industrial de mezclas absorbentes en las que se incluían, además de los absorbentes comunes, inhibidores de la corrosión, antiespumantes, buffers y promotores, los cuales potenciaron las capacidades operativas de estas unidades
10 gracias a un aumento significativo de las concentraciones de absorbente en la solución acuosa. Los principales problemas asociados al uso de absorbentes químicos para la separación de CO₂ consisten en el elevado consumo energético asociado a la regeneración del absorbente, las emisiones de absorbente y derivados, debido a su alta volatilidad y/o arrastre de la fase gas, y en la degradación que sufre el mismo
15 debido a mecanismos oxidativos y térmicos que ocurre durante el proceso de absorción de CO₂ y regeneración del absorbente.

La aplicación de procesos de absorción química de CO₂ para separarlo de los gases de combustión procedentes de la combustión de combustibles fósiles y/o procesos
20 industriales requiere un desarrollo de mezclas absorbentes específicamente formuladas para operar en estas condiciones operativas. Estas mezclas absorbentes pretenden optimizar las prestaciones de los absorbentes tradicionales en términos de capacidad de carga (mol de CO₂ por mol de absorbente), resistencia a la degradación, baja volatilidad, cinética rápida y baja entalpía de solubilidad de CO₂ y puedan operar
25 de forma optimizada para cada caso.

La aplicación de la absorción química en procesos de captura de CO₂ ha derivado en nuevas formulaciones de absorbentes basadas en mezclas de aminas primarias/secundarias con aminas terciarias o sales como el carbonato potásico, de
30 modo que dispongan de una funcionalidad intermedia entre sus componentes, así como el uso de aminas impedidas estéricamente que faciliten la liberación del CO₂ absorbido mediante la formación de enlaces debilitados por la presencia de grandes grupos funcionales en las proximidades de los grupos amino. El uso de aminas con impedimento estérico fue inicialmente propuesto por Sartori et. al. (US4112050A).
35 Existen numerosas patentes que tienen como base 2-amino-2-metil-1-propanol, 2-

metilaminoetanol, 2-etilaminoetanol y 2-piperidina etanol como amina impedida (US6036931A). Otros absorbentes innovadores son los denominados líquidos iónicos, las sales de aminoácidos con elevados puntos de fusión, alta viscosidad y baja cinética, aún en estudio a escala laboratorio (Galán Sánchez, L. M., G Meindersma, A Dehaan. 2007, Chemical Engineering Research and Design 85: 31–39).

También se ha propuesto el uso de mezclas de piperacina (PZ) y derivados con distintos tipos de absorbentes de baja cinética de absorción. El uso de PZ como absorbente (CA2651265A1) ha sido propuesto principalmente como promotor de mezclas de absorbentes de cinética lenta como piperacina y monodiethanolamina (MDEA) (US2009/0211446A1), piperacina y carbonato potásico (US4581209A), piperacina y alcoholes (US8388855B2). Todas ellas mostraron excelentes resultados en comparación con MEA 30%p/p, solventando a su vez los problemas asociados a problemas de solubilidad la piperacina en solución acuosa.

Por otro lado, se han desarrollado a lo largo de los últimos años numerosas configuraciones del proceso básico con el objetivo de optimizar el proceso global de separación de CO₂ y, en particular, reducir de forma significativa el consumo energético asociado principalmente a la regeneración del absorbente. Se han propuesto distintas variantes sobre la disposición tradicional del absorbedor, (US8192530B2) y modificaciones sobre el regenerador, como por ejemplo, aprovechamiento energético del calor sensible de la corriente de salida del regenerador (US4798910A), precalentamiento de los condensados a la entrada del regenerador (WO2007/107004A1), evaporación parcial de la amina pobre a la salida del regenerador de modo que se minimice el aporte energético total al *reboiler* de la unidad de regeneración (WO2008/063079A2), presurización de la sección superior del regenerador para disminuir el ratio agua/CO₂ en la corriente de *stripping* de la unidad de regeneración (WO2008/063082A2). Muchas de ellas han conducido a importantes reducciones energéticas en la regeneración del absorbente en comparación con la disposición tradicional.

La aparición de nuevas configuraciones del proceso de separación de CO₂ y/o gases ácidos requiere del uso de absorbentes específicamente diseñados que permitan un amplio rango de operación y una maximización de las prestaciones de cada una de las nuevas tecnologías. De ese modo, se podrán obtener importantes reducciones de

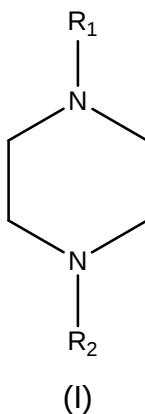
consumo energético del proceso global de captura de CO₂.

Por tanto, sería deseable disponer de un sistema absorbente capaz de separar CO₂ y/o gases ácidos de una corriente de gas que minimice los requerimientos energéticos de proceso de regeneración del absorbente.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a una composición acuosa absorbente de CO₂ y/o gases ácidos que comprende:

- i. una diamina de estructura cíclica de fórmula (I):

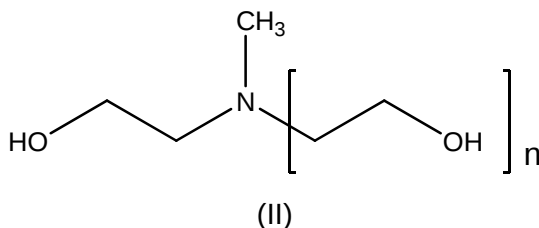


donde:

R₁ es un grupo C₁₋₄ alquilo sustituido por un grupo -NH₂; y

R₂ es H o un grupo C₁₋₄ alquilo opcionalmente sustituido por un grupo -NH₂;

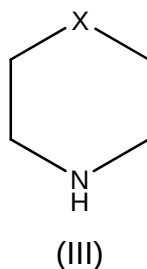
- ii. una amina de fórmula (II):



donde:

n representa de 0 a 10;

- iii. una amina primaria de estructura lineal o ramificada, una amina secundaria de estructura lineal, ramificada o cíclica; o una amina cíclica de fórmula (III):



donde:

X representa H, $-NR_3$ o $-CR_4R_5$; y

5 cada R_3 , R_4 y R_5 independientemente representan H o C_{1-4} alquilo; y

iv. agua.

10 El componente (i) de la composición definida actúa como soporte de capacidad de carga de CO_2 .

El componente (ii) de la composición definida que reduce el calor de absorción de CO_2 global del sistema y, por tanto, disminuye el calor necesario para la regeneración del absorbente.

15

El componente (iii) de la composición definida es un promotor que aumenta la cinética del proceso de absorción del CO_2 .

20 En otra realización la invención se refiere a la composición definida anteriormente donde R_2 es H o un grupo C_{1-4} alquilo, y preferiblemente donde R_2 es H.

En otra realización la invención se refiere a la composición definida anteriormente, donde (i) es 1-(2-aminoetil)-piperazina.

25 En otra realización la invención se refiere a la composición definida anteriormente, donde (ii) es metildietanolamina.

En otra realización la invención se refiere a la composición definida anteriormente, donde (iii) es una amina cíclica de fórmula (III).

30

En otra realización la invención se refiere a la composición definida anteriormente, donde (iii) es una amina cíclica de fórmula (III) donde:

X representa $-NR_3$ o $-CR_4R_5$; y

cada R_3 , R_4 y R_5 independientemente representan H o C_{1-4} alquilo.

En otra realización la invención se refiere a la composición definida anteriormente,
5 donde (iii) es una amina cíclica de fórmula (III) donde:

X representa $-NR_3$; y

R_3 representa H o C_{1-4} alquilo.

En otra realización la invención se refiere a la composición definida anteriormente,
10 donde (iii) es una amina cíclica de fórmula (III) donde:

X representa $-CR_4R_5$; y

cada R_4 y R_5 independientemente representan H o C_{1-4} alquilo.

En otra realización la invención se refiere a la composición definida anteriormente,
15 donde (iii) es una amina cíclica de fórmula (III) donde:

X representa H; y

cada R_3 , R_4 y R_5 independientemente representan H o C_{1-4} alquilo.

En otra realización la invención se refiere a la composición definida anteriormente,
20 donde (iii) es piperidina o monometilamina.

En otra realización la invención se refiere a la composición definida anteriormente,
donde:

- (i) es un compuesto de fórmula (I), y preferiblemente 1-(2-aminoetil)-piperazina;
- 25 (ii) es una amina de fórmula (II), y preferiblemente metildietanolamina; y
- (iii) es una amina primaria de estructura lineal o ramificada, una amina secundaria de estructura lineal, ramificada o cíclica o una amina cíclica de fórmula (III), y preferiblemente piperidina o monometilamina.

30 En otra realización la invención se refiere a la composición definida anteriormente, donde (i) se encuentra en una concentración de al menos un 5% p/p en solución, preferiblemente en una concentración de entre el 10% p/p y el 50% p/p en solución, y más preferiblemente en una concentración del 25% p/p en solución.

35 En otra realización la invención se refiere a la composición definida anteriormente,

donde (ii) se encuentra en una concentración de al menos un 1% p/p en solución, preferiblemente en una concentración de entre el 3% p/p y el 30% p/p en solución, y más preferiblemente en una concentración del 5% p/p en solución.

5 En otra realización la invención se refiere a la composición definida anteriormente, donde (iii) se encuentra en una concentración de al menos un 0,01% p/p en solución, preferiblemente en una concentración de entre el 1% p/p y el 15% p/p en solución, y más preferiblemente en una concentración del 5% p/p en solución.

10 En otra realización la invención se refiere a la composición definida anteriormente, donde:

(i) es un compuesto de fórmula (I), y preferiblemente 1-(2-aminoetil)-piperazina, donde (i) se encuentra en una concentración de al menos un 5% p/p en solución, preferiblemente en una concentración de entre el 10% p/p y el 50%
15 p/p en solución, y más preferiblemente en una concentración del 25% p/p en solución;

(ii) es un compuesto de fórmula (II), y preferiblemente metildietanolamina, donde (ii) se encuentra en una concentración de al menos un 1% p/p en solución, preferiblemente en una concentración de entre el 3% p/p y el 30% p/p en
20 solución, y más preferiblemente en una concentración del 5% p/p en solución; y

(iii) es es una amina primaria de estructura lineal o ramificada, una amina secundaria de estructura lineal, ramificada o cíclica o una amina cíclica de fórmula (III), y preferiblemente monometilamina o piperidina, donde (iii) se encuentra en una concentración de al menos un 0,01% p/p en solución, preferiblemente en una concentración de entre el 1% p/p y el 15% p/p en
25 solución, y más preferiblemente en una concentración del 5% p/p en solución.

En otra realización la invención se refiere a la composición definida anteriormente, que además comprende uno o más agentes coadyuvantes, anti-espumantes, inhibidores
30 de la corrosión, inhibidores de la degradación oxidativa y mezclas de los mismos.

La cantidad presente en la composición de la invención de los agentes coadyuvantes, anti-espumantes, inhibidores de la corrosión e inhibidores de la degradación oxidativa será la adecuada para un experto en la materia para una correcta funcionalidad y
35 operatividad del absorbente en un proceso de separación de CO₂ y/o gases ácidos

mediante absorción química basada en un ajuste optimizado de la capacidad cíclica de trabajo del absorbente y un control optimizado de las condiciones de operación de las corrientes de entrada al regenerador, principalmente en términos de temperatura y reparto de caudales de alimentación al equipo.

5

Ejemplos de estos aditivos se pueden seleccionar, sin limitarse a anhídrido arsenioso, ácidos de selenio o telurio, próticos, aminoácidos, como glicina, óxidos de vanadio o cromatos, entre otros. Todos estos aditivos se pueden encontrar en la composición en cantidades adecuadas para una correcta funcionalidad y operatividad del absorbente en un proceso de separación de CO₂ mediante la absorción química descrita en la presente invención, cantidades conocidas por un experto en la materia.

10

Otro aspecto de la invención se refiere al uso de la composición definida anteriormente para la absorción de gases ácidos, y preferiblemente donde los gases ácidos comprenden CO₂.

15

Otro aspecto de la invención se refiere al uso de la composición definida anteriormente para la absorción de gases ácidos mediante un sistema de separación de CO₂ mediante absorción química basado en un ajuste optimizado de la capacidad cíclica de trabajo del absorbente y un control optimizado de las condiciones de operación de las corrientes de entrada al regenerador, principalmente en términos de temperatura y reparto de caudales de alimentación al equipo, y preferiblemente donde los gases ácidos comprenden CO₂.

20

A lo largo de la invención el término “amina primaria” se refiere a un compuesto que comprende el grupo –NH₃ donde uno de los átomos de hidrógeno del grupo está sustituido por otro grupo, como por ejemplo, C₁₋₄ alquilo (alcanolamina primaria). Las aminas primarias de la invención pueden ser lineales o ramificadas. Ejemplos incluyen entre otros monoetanolamina, metilamina, etilamina, 2-metilpropilamina, propilamina y butilamina.

30

“Amina secundaria” se refiere a un compuesto que comprende el grupo –NH₃ donde dos de los átomos de hidrógeno del grupo están sustituidos por otro grupo, como por ejemplo, C₁₋₄ alquilo (alcanolamina secundaria). Las aminas secundarias de la invención pueden ser lineales, ramificadas o cíclicas. Ejemplos incluyen entre otros

35

dietanolamina, dimetilamina, diglicoamina, dietilamina, metiletilamina, 1-butyl-1-(2-metilpropil)amina, piperidina, piperacina y 1-(2-aminoetil)piperacina.

5 “Amina terciaria”, se refiere a un compuesto que comprende el grupo $-NH_3$ donde los tres átomos de hidrógeno del grupo están sustituidos por otro grupo, como por ejemplo, C_{1-4} alquilo (alcanolamina terciaria). Las aminas terciarias de la invención pueden ser lineales, ramificadas o cíclicas. Ejemplos incluyen trietanolamina, metildietanolamina

10 “Poliamina”, se refiere a un compuesto que contiene 2 o más grupos $-NH_3$ donde alguno de los átomos de hidrógeno del grupo están sustituidos por otro grupo, como por ejemplo, C_{1-4} alquilo. Las poliaminas de esta invención pueden ser lineales, ramificadas o cíclicas. Ejemplos incluyen isoforondiamina y tetrametiletilendiamina.

15 “Sal alcalina”, definir e incorporar como ejemplo carbonato potásico, carbonato cálcico, carbonato sódico.

20 “ C_{1-4} alquilo” significa como grupo o parte de un grupo, significa un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que contiene de 1 a 4 átomos de C e incluye los grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo y *tert*-butilo.

Por “gas ácido” nos referimos en la presente invención a cualquiera de los siguientes: CO_2 , H_2S y SO_2 , o sus mezclas, preferiblemente el gas ácido a separar en el procedimiento de la presente invención es CO_2 .

25 La aplicación de este procedimiento de captura de CO_2 puede ser para gases o corrientes gaseosas procedentes de fuentes estacionarias de combustión, como sistemas de producción eléctrica, cementeras, refinerías de petróleo o siderurgia, y además se puede extender a una corriente de gas procedente de cualquier proceso industrial donde se requiera de la separación de CO_2 y/o gases ácidos, como por ejemplo la producción de gas de síntesis. El proceso de separación de CO_2 en una corriente de gas bajo estas condiciones se ve altamente favorecido cuando el CO_2 presenta una elevada concentración de CO_2 .

35 Así pues, la presente invención proporciona una nueva composición absorbente

- formulada para capturar CO₂ y/o un gas ácido de una corriente gaseosa mediante absorción química regenerativa, y de manera particular mediante absorción química regenerativa operada en una configuración alternativa al sistema tradicional de separación de CO₂ de una corriente de gases mediante absorción química, basado en
- 5 la optimización de la capacidad cíclica de operación del absorbente empleado mediante una particular disposición de las corrientes que intervienen en el proceso de absorción-desorción de CO₂ y un control muy exhaustivo de las condiciones de operación de las corrientes de entrada al regenerador, principalmente en términos de temperatura y reparto de caudales de alimentación al equipo. Este procedimiento de
- 10 separación de CO₂ y/o gases ácidos basado en la absorción química regenerativa está descrito en la solicitud de patente española P201600519 "Procedimiento y sistema de separación de CO₂ basado en absorción química" (ver ejemplo 1 y FIGs 1 a 3), el cuál puede comprender las siguientes etapas:
- 15 a) absorción del CO₂ procedente de una corriente gaseosa a tratar a una temperatura preferiblemente inferior a 60°C y una presión comprendida en un rango de entre 1 y 1,5 bar, mediante la puesta en contacto en un absorbedor de dicha corriente con una solución absorbente a la que se va a retener el CO₂;
- 20 b) recirculación de hasta un 75% de la corriente que comprende la solución de absorbente rica en CO₂ procedente de la etapa a) al lecho inferior del sistema de absorción. La operación bajo estas condiciones permite ajustar de manera optimizada el rango de capacidad cíclica de trabajo del absorbente durante la operación;
- 25 c) desorción del CO₂ en un regenerador de la corriente que comprende la solución absorbente rica en CO₂ procedente de la etapa a) no recirculada a la etapa b) a una temperatura de entre 80°C y 120°C, una presión de entre 1,5 y 5 bar y un caudal de arrastre de vapor de entre 10 y 90% en volumen respecto al caudal de CO₂ desorbido, donde dicha corriente se divide al menos en dos corrientes mediante un tren de
- 30 intercambiadores de calor, previamente a la entrada del regenerador;
- d) recuperación de la solución absorbente resultante de la etapa c) al absorbedor de la etapa a).
- 35 A partir de esta configuración básica el procedimiento propone en primer lugar la

incorporación de una línea de recirculación dirigida al absorbedor que constituye una derivación de la salida de la solución absorbente rica en CO₂, que es parcialmente reconducida al absorbedor al objeto de optimizar la capacidad de absorción de CO₂ del absorbente empleado. En segundo lugar el procedimiento incorpora un particular

5 tren de intercambiadores de calor que aparte de acondicionar térmicamente la solución rica en CO₂ la divide en al menos dos corrientes que son introducidas en el regenerador en zonas situadas a distintas alturas, estratificando la alimentación al regenerador, lo que provoca una disminución del perfil de temperaturas del regenerador.

10

Este proceso de absorción química permite una operación eficaz del regenerador en un nivel térmico inferior a los propuestos en modos de operación tradicionales y, por ende, reduce significativamente el consumo específico asociado a la regeneración del absorbente. Con ello, se consigue trabajar con una mayor carga o concentración de

15 CO₂ en el absorbente regenerado y, de este modo, desplazar la capacidad cíclica de operación del mismo hacia zonas donde el consumo energético asociado a la desorción del CO₂ sea menor. Asimismo la disminución obtenida en el perfil de temperaturas del regenerador reduce la velocidad de degradación del absorbente asociado a mecanismos térmicos.

20

La mezcla de absorbentes tiene como objetivo optimizar las prestaciones de esta configuración debido a una mayor capacidad de carga del mismo, de modo que sea posible un mejor ajuste de las condiciones operativas y, por lo tanto, se requiera un menor caudal de solución absorbente y un menor consumo energético en el proceso

25 global de captura.

30

La composición absorbente de la presente invención está caracterizada por una elevada capacidad de carga y flexibilidad de operación que maximiza las prestaciones del proceso absorción-desorción con una importante reducción del consumo

energético en comparación con una misma operación de la unidad de captura de CO₂ usando monoetanolamina al 30% p/p como absorbente (MEA 30% p/p, absorbente de referencia).

35

El procedimiento de separación de gases ácidos, en particular de CO₂, mediante absorción química se basa en una optimización de la capacidad cíclica de carga en

operación del absorbente, entendida como la diferencia entre la carga de CO₂ de la composición absorbente rica a la salida del absorbedor y de la composición absorbente pobre a la salida del regenerador, de modo que se minimicen los requerimientos energéticos en el *reboiler* asociados al proceso de regeneración del absorbente.

El desplazamiento de la capacidad cíclica de carga de CO₂ en operación del absorbente permite una operación en una región de menor entalpía de solubilidad de CO₂, por lo que, se obtiene una disminución del consumo energético en el regenerador en comparación con una operación convencional. La optimización de la capacidad cíclica de carga se realiza mediante el ajuste del grado de regeneración requerido por el absorbente. Este ajuste se consigue introduciendo la corriente de composición absorbente rica en CO₂ obtenida a la salida del absorbedor a diferentes alturas del regenerador y/o mediante el ajuste de la temperatura de las corrientes de composición absorbente rica en CO₂ a la entrada del regenerador.

Esta configuración del proceso de absorción regenerativa de CO₂ concluye con la reintroducción de la corriente pobre en CO₂ a la salida del regenerador en el absorbedor, para producir nuevamente la absorción del CO₂ y/o gases ácidos, quedando éstos retenidos en el seno del absorbente. Para producir un aumento de la carga de CO₂ del absorbente durante el proceso de absorción, parte de la corriente cargada de CO₂ a la salida del absorbedor es parcialmente recirculada tras enfriamiento previo. Con ello se consigue un aumento de la carga global de CO₂ del absorbente a la salida del absorbedor. La operación bajo estas condiciones permite ajustar de manera optimizada el rango de capacidad cíclica de trabajo del absorbente durante la operación. De este modo, este procedimiento ha permitido reducir significativamente el consumo específico asociado a la regeneración del absorbente en comparación con una configuración convencional del sistema de absorción.

Por tanto otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de separación de gases ácidos de una corriente de gas basado en absorción química, que comprende las siguientes etapas:

a) absorción de gases ácidos procedente de la corriente gaseosa a tratar a una temperatura de entre 40°C y 60°C y una presión en un rango de entre 1 y 1,5 bar, mediante la puesta en contacto en un absorbedor de dicha corriente con una

- disolución absorbente en la que se van a retener los gases ácidos, donde la disolución absorbente es una composición absorbente de la presente invención;
- b) recirculación al absorbedor de hasta un 75% de la corriente que comprende la solución absorbente rica en gas ácido procedente de la etapa (a);
- 5 c) desorción del gas ácido en un regenerador de la corriente que comprende la solución absorbente rica en gas ácido, preferiblemente CO₂, procedente de la etapa (a) no recirculada a la etapa (b) a una temperatura de entre 80°C y 120°C, una presión de entre 1,5 y 5 bar y un caudal de arrastre de vapor de entre 10 y 90% en volumen respecto al caudal de gas ácido desorbido, donde dicha corriente
- 10 se divide al menos en dos corrientes mediante un tren de intercambiadores de calor, previamente a la entrada del regenerador; y
- d) recuperación de la solución absorbente resultante de la etapa (c) al absorbedor de la etapa (a).
- 15 En una realización preferida del procedimiento de la invención el gas ácido de la corriente gaseosa a tratar en la etapa (a) se transfiere a la fase líquida donde se disuelve y se enlaza químicamente al absorbente.
- En una realización preferida del procedimiento de la invención el caudal recirculado de
- 20 la etapa (b) alcanza entre un 25% y un 75% del total de la solución rica en gas ácido procedente de la etapa (a).
- En una realización preferida del procedimiento de la invención la recirculación de la corriente procedente de la etapa (b) tiene lugar en el lecho inferior del absorbedor de
- 25 la etapa (a).
- En una realización preferida del procedimiento de la invención las corrientes procedentes de la etapa (c) son introducidas en zonas situadas a distintas alturas del regenerador de la etapa (d).
- 30 En una realización preferida del procedimiento de la invención, anterior a la etapa (c) se incorpora un tren de intercambiadores de calor, por donde se introduce la corriente que comprende la solución absorbente rica en gas ácido, preferiblemente CO₂, procedente de la etapa (a) no recirculada a la etapa (b). Este tren de intercambiadores
- 35 aparte de acondicionar térmicamente la solución absorbente rica en CO₂ la divide en al

menos dos corrientes que son introducidas en el regenerador en zonas situadas a distintas alturas, estratificando la alimentación al regenerador, lo que provoca una disminución del perfil de temperaturas del regenerador.

5 La composición absorbente de la presente invención se adecua a este procedimiento de separación de CO₂ y/o gases ácidos de una corriente de gas. La mejora de las prestaciones del proceso a partir del uso de la composición absorbente descrita en esta invención se basa en las siguientes características, las cuáles han sido corroboradas en los ejemplos:

- 10 a) Elevada capacidad de carga de CO₂, expresada como moles de CO₂ por mol de absorbente en solución acuosa: Esta característica le infiere una mejor adaptación a las condiciones operativas impuestas por el procedimiento descrito.
- 15 b) Altos ratios cinéticos de absorción de CO₂, expresados como caudal másico de CO₂ por unidad de tiempo, lo que conduce a una reducción del caudal de absorbente requerido para alcanzar un rendimiento de separación de CO₂ dado y, por tanto, a una disminución de la inversión, por reducción del tamaño de los equipos y líneas de la unidad de separación de CO₂.
- 20 c) Ambas características descritas con anterioridad conllevan un menor requerimiento del ratio L/G en operación para conseguir un rendimiento de separación de CO₂ dado. Ello implica una menor circulación de disolución de absorbente líquido y, por tanto, un menor consumo en impulsión del absorbente.
- 25 d) El uso de la composición absorbente descrita en esta invención en el procedimiento de la invención permite reducir de forma significativa el consumo energético asociado a la regeneración del absorbente.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o
30 pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

35 **BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

FIG. 1. Evolución de los ratios de absorción de CO₂ obtenidos en los ensayos en laboratorio

Se representa el ratio de absorción de CO₂ en función del tiempo experimental tras la ejecución de cada ensayo, expresado como mL de CO₂ absorbidos por minuto (mL CO₂/min). Se representan los ensayos realizados con el nuevo sistema absorbente, utilizando 60% v/v CO₂ (amarillo) y 15% v/v CO₂ (azul) en la fase gas. En el caso de MEA, se ha representado los ratios de absorción obtenidos para 60% v/v CO₂ (rojo) y 15% v/v CO₂ (verde) en la fase gas.

FIG. 2. Rendimiento de captura de CO₂ obtenidos para cada ratio L/G usando el nuevo sistema absorbente (■) y el absorbente de referencia (▲)

Se representa el rendimiento de captura de CO₂, definido como la diferencia de caudal másico de CO₂ en fase gas entre la salida y la entrada de la unidad de absorción de CO₂. El rendimiento porcentual de captura se expresa en base al caudal másico de CO₂ a la entrada de la unidad de absorción. Este parámetro se ha representado en función al ratio L/G de cada ensayo, expresado como caudal másico de absorbente en fase líquida (kg/h) frente a caudal másico de gas a tratar (kg/h). Los ensayos realizados usando el nuevo sistema absorbente son representados por (■), mientras que los ensayos realizados usando MEA son representados por (▲).

FIG. 3. Consumo específico de la regeneración del absorbente obtenidos para cada ratio L/G usando el nuevo sistema absorbente (■) y el absorbente de referencia (▲)

Se representa el consumo específico asociado a la regeneración del absorbente, expresado en unidades energéticas por unidad de masa de CO₂ (GJ/t CO₂). Este parámetro se ha representado en función al ratio L/G de cada ensayo, expresado como caudal másico de absorbente en fase líquida (kg/h) frente a caudal másico de gas a tratar (kg/h). Los ensayos realizados usando el nuevo sistema absorbente son representados por (■), mientras que los ensayos realizados usando MEA son representados por (▲).

EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los

inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

Ejemplo 1:

Se han realizado distintas pruebas en un montaje de laboratorio operando en régimen semi-continuo para producir la saturación de una cantidad conocida de solución absorbente. Para ello, se ha dispuesto 250 mL de solución absorbente en un reactor donde se ha introducido 2 L/min de una corriente de gas de composición conocida hasta saturación. La temperatura del ensayo ha sido fijada en 50°C. Una vez finalizado el ensayo, se han determinado la carga del absorbente en equilibrio, expresada en moles de CO₂ por mol de absorbente, haciendo uso de un analizador de carbono inorgánico. La tabla 1 recoge los resultados obtenidos para los ensayos realizados usando el sistema absorbente descrito en esta invención y su comparativa con el absorbente de referencia (disolución acuosa de MEA al 30% p/p).

Tabla 1. Resumen carga de absorbente en equilibrio a distintas concentraciones de CO₂ en fase gas

Absorbente	Ensayo a 15% v/v CO₂	Ensayo a 60% v/v CO₂
Sistema absorbente de la invención	0,908	1,020
MEA 30% p/p	0,535	0,599

El nuevo sistema absorbente permite hasta un 70% más de capacidad de carga de CO₂ en comparación con el absorbente de referencia. De este modo, el nuevo sistema absorbente presenta una mayor flexibilidad de operación y adaptación al nuevo sistema de separación de CO₂ basado en un ajuste optimizado de la capacidad cíclica de trabajo del absorbente y un control optimizado de las condiciones de operación de las corrientes de entrada al regenerador.

Ejemplo 2:

A partir de los ensayos descritos en el ejemplo 1, fue posible determinar los ratios de absorción medidos en fase gas para cada una de las pruebas realizadas. La Figura 1 resume los resultados obtenidos en estos ensayos, representando la evolución de los

ratios de absorción de CO₂ obtenidos en los ensayos en laboratorio.

Los ratios de absorción aumentan significativamente con un aumento de la concentración de CO₂ en la fase gas. Además, el nuevo sistema absorbente presenta
5 mayores ratios de absorción de CO₂ que los obtenidos con el absorbente de referencia (disolución acuosa de MEA al 30% p/p) para una misma concentración de CO₂ en la fase gas, demostrando un mejor comportamiento cinético en operación según el nuevo sistema de separación de CO₂ basado en un ajuste optimizado de la capacidad cíclica de trabajo del absorbente y un control optimizado de las condiciones de operación de
10 las corrientes de entrada al regenerador.

Ejemplo 3:

Se ha realizado un proceso de separación de CO₂ de una corriente de gas sintético en
15 una unidad a escala de laboratorio en base a una operación según el nuevo sistema de separación de CO₂ basado en un ajuste optimizado de la capacidad cíclica de trabajo del absorbente y un control optimizado de las condiciones de operación de las corrientes de entrada al regenerador, utilizando el nuevo sistema absorbente propuesto en esta invención y MEA 30% p/p como absorbente de referencia. En el
20 ejemplo de realización se ha utilizado un caudal de gas sintético de 7 L/min, con una composición de 60%v/v CO₂, saturada en agua y balanceada con N₂. La cantidad total de absorbente utilizada en el sistema ha sido de 2 L. La absorción de CO₂ se realizó a 1 atm y 50°C en una columna de 3 cm de diámetro y 2 m de altura usando anillos cerámicos Raschig de 6 mm.

25 La regeneración del absorbente tuvo lugar a una presión de 2 bar en una columna de 3 cm de diámetro y 1 m de altura usando un relleno de anillos Raschig de acero inoxidable 316L de 6 mm. La temperatura promedio de operación en la unidad de regeneración ha sido de 118°C para los ensayos de MEA 30% p/p y de 117°C para los
30 ensayos del nuevo sistema absorbente propuesto, operando según el nuevo sistema de separación de CO₂. El ratio L/G ha sido variado para cada absorbente hasta alcanzar un rendimiento de captura del 100%. La Figura 2 muestra los rendimientos de captura de CO₂ obtenidos en función del ratio L/G empleado en cada ensayo.

35 Los ensayos realizados demuestran la mayor capacidad de absorción y flexibilidad de

- operación del nuevo sistema absorbente operando según el nuevo sistema de separación de CO₂ respecto al absorbente de referencia. Los ratios L/G obtenidos son inferiores a los requeridos por el absorbente de referencia para un rendimiento de captura de CO₂ definido. En particular, el nuevo sistema absorbente requiere un ratio
- 5 L/G de 8 mientras que MEA 30% p/p requiere un ratio L/G de 13 en el caso de obtener un rendimiento de captura de CO₂ del 90%.

Ejemplo 4:

- 10 A partir de los ensayos descritos en el ejemplo anterior, se han obtenido los consumos específicos asociados a la regeneración del absorbente para cada ensayo realizado, modificando el ratio L/G. La Figura 3 representa la evolución de este parámetro para cada ensayo realizado, utilizando los dos absorbentes indicados con anterioridad.
- 15 Como se demuestra a partir de los resultados indicados en la Figura 3 y en la tabla 2 (resumen), el nuevo sistema absorbente proporciona un menor consumo energético de la regeneración del absorbente en una operación según el nuevo sistema de separación de CO₂. El nuevo sistema absorbente consigue reducir el consumo energético hasta un 22% en comparación con el absorbente de referencia.

20

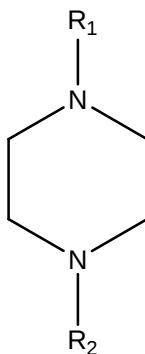
Tabla 2. Resumen de consumos energéticos y rendimientos de captura asociados a éste obtenidos en una operación según el nuevo sistema de separación de CO₂:

Absorbente	Ratio L/G	Consumo específico (GJ/t CO ₂)	Rendimiento de Captura (%)
Sistema absorbente de la invención	10,5	3,15	97,2
MEA 30%p/p	13,2	4,05	96,2

REIVINDICACIONES

1. Composición acuosa absorbente de CO₂ y/o gases ácidos que comprende:

i. una diamina de estructura cíclica de fórmula (I):



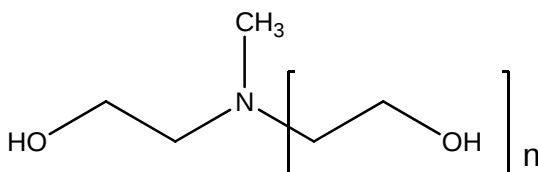
(I)

donde:

R₁ es un grupo C₁₋₄ alquilo sustituido por un grupo -NH₂; y

R₂ es H o un grupo C₁₋₄ alquilo opcionalmente sustituido por un grupo -NH₂;

ii. una amina de fórmula (II):

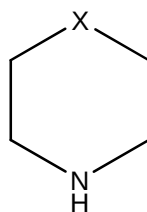


(II)

donde:

n representa de 0 a 10;

iii. una amina primaria de estructura lineal o ramificada, una amina secundaria de estructura lineal, ramificada o cíclica; o una amina cíclica de fórmula (III):



(III)

donde:

X representa H, -NR₃ o -CR₄R₅; y

cada R₃, R₄ y R₅ independientemente representan H o C₁₋₄alquilo; y

iv. agua.

- 5 2. La composición según la reivindicación 1, donde el componente (i) es una diamina de estructura cíclica de fórmula (I) donde R_2 es H o un grupo C_{1-4} alquilo.
3. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde (i) es 1-(2-aminoetil)-piperazina.
- 10 4. La composición según la reivindicación 3, donde (ii) es metildietanolamina.
5. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde (iii) es monometilamina.
- 15 6. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde (iii) es un compuesto de fórmula (III).
7. La composición según la reivindicación 6, donde (iii) es piperidina.
- 20 8. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde (i) se encuentra en una concentración de al menos un 5% p/p en solución.
9. La composición según la reivindicación 8, donde (i) se encuentra en una concentración de entre el 10% p/p y el 50% p/p en solución.
- 25 10. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9, donde (i) se encuentra en una concentración del 25% p/p en solución.
11. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde (ii) se encuentra en una concentración de al menos un 1% p/p en solución.
- 30 12. La composición según la reivindicación 11, donde (ii) se encuentra en una concentración de entre el 3% p/p y el 30% p/p en solución.
13. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 11 o 12, donde (ii) se encuentra en una concentración del 5% p/p en solución.
- 35 14. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde (iii) se encuentra en una concentración de al menos un 0,01% p/p en solución.

40

15. La composición según la reivindicación 14, donde (iii) se encuentra en una concentración de entre el 1% p/p y el 15% p/p en solución.
- 5 16. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 14 o 15, donde (iii) se encuentra en una concentración del 5% p/p en solución.
- 10 17. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, que además comprende uno o más agentes coadyuvantes, anti-espumantes, inhibidores de la corrosión, inhibidores de la degradación oxidativa y mezclas de los mismos.
- 15 18. Uso de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, para la absorción de gases ácidos mediante un sistema de separación de CO₂ mediante absorción química basado en un ajuste optimizado de la capacidad cíclica de trabajo del absorbente y un control optimizado de las condiciones de operación de las corrientes de entrada al regenerador, principalmente en términos de temperatura y reparto de caudales de alimentación al equipo.
19. El uso según la reivindicación 18, donde los gases ácidos comprenden CO₂.

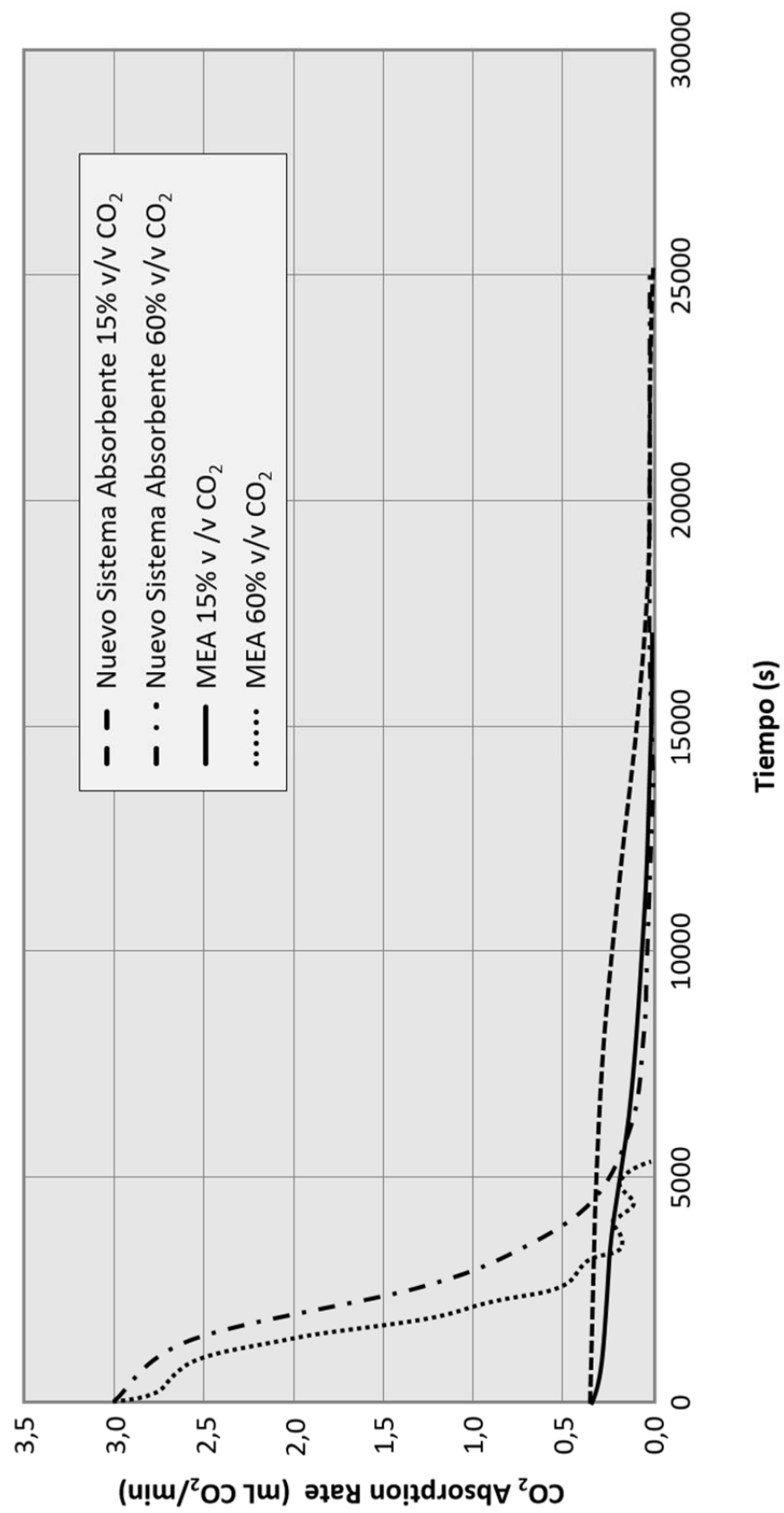


Figura 1

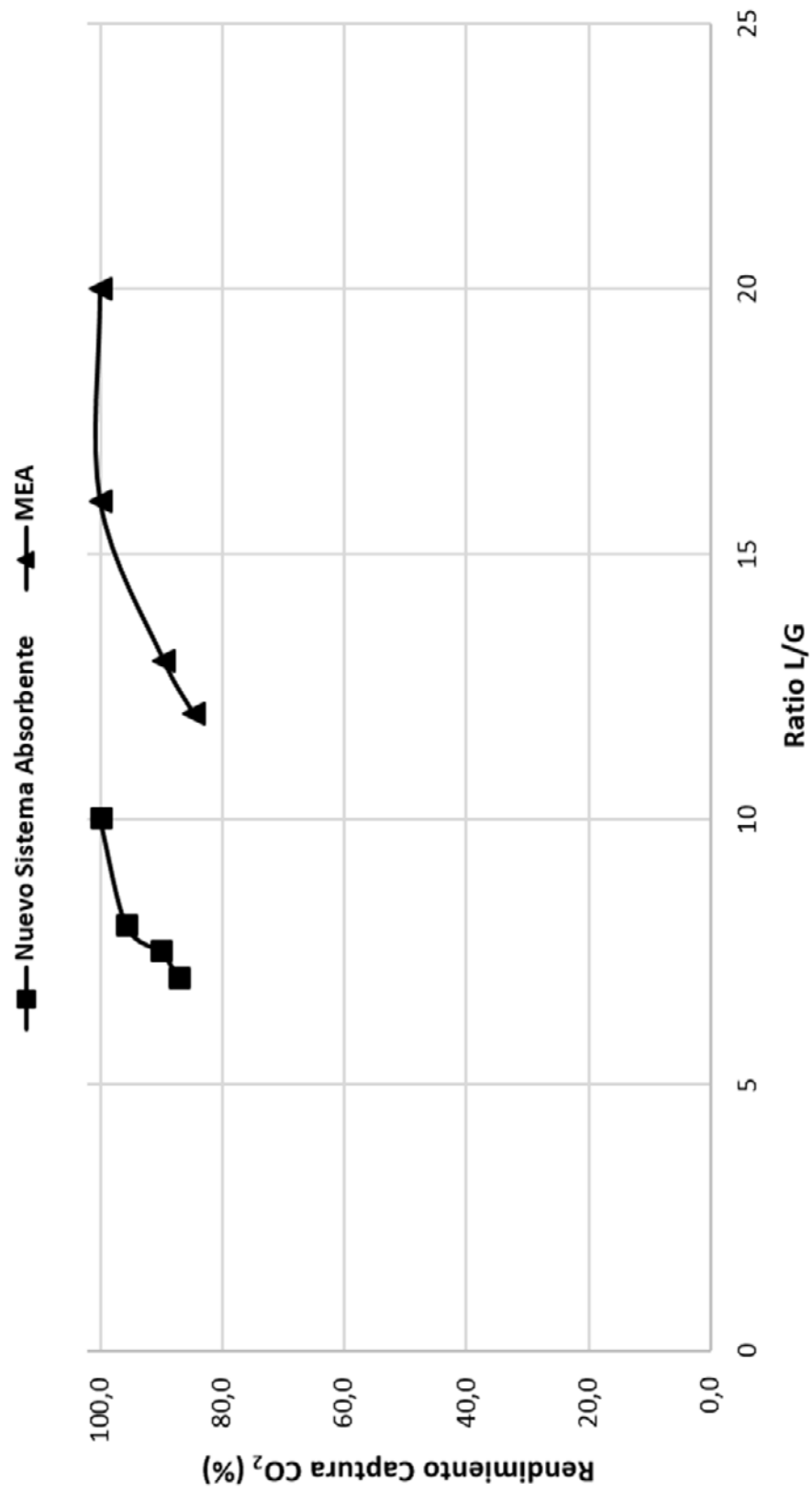


Figura 2

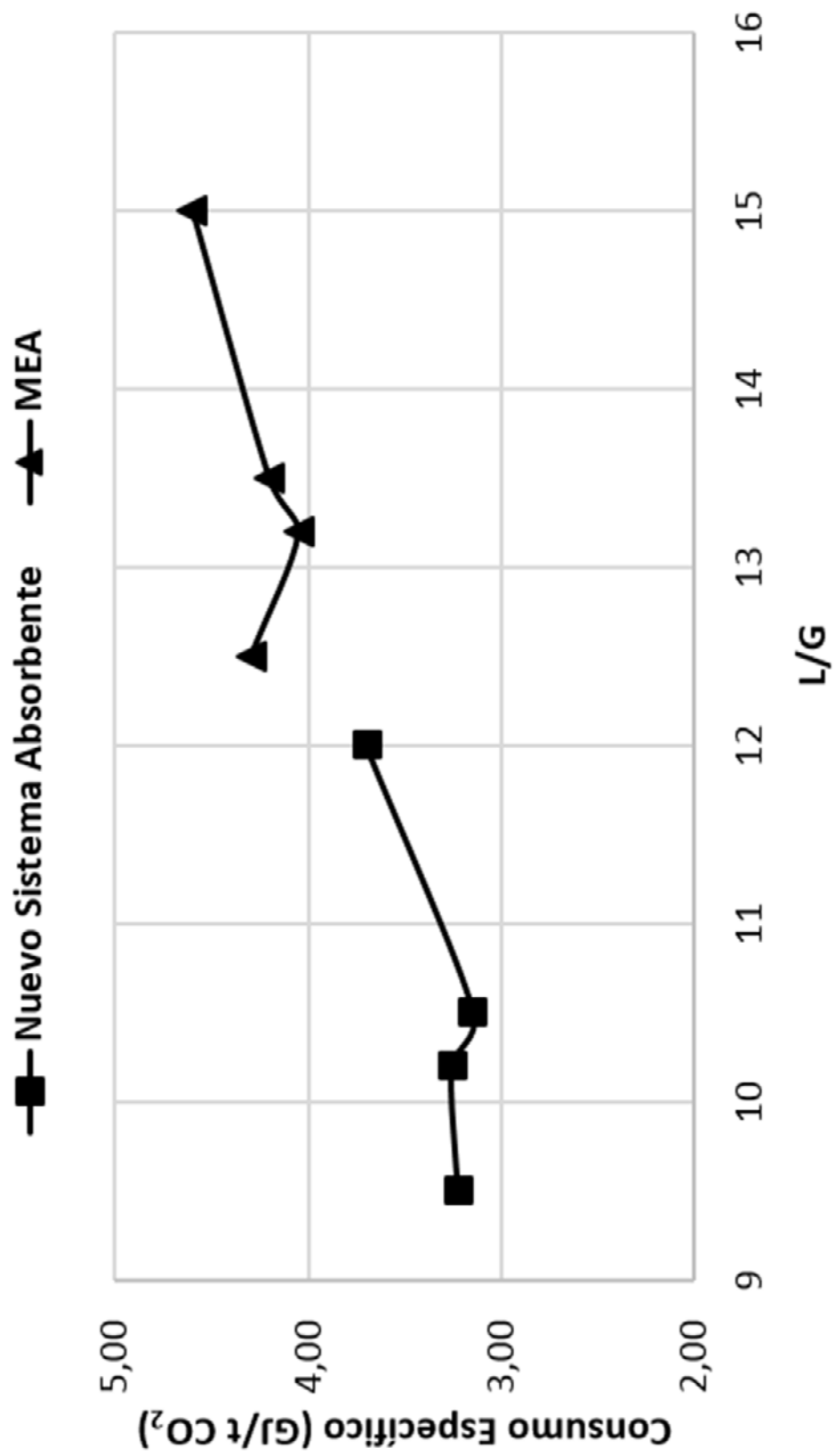


Figura 3



- ②① N.º solicitud: 201730955
②② Fecha de presentación de la solicitud: 21.07.2017
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **B01D53/14** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	DUBOIS L: et al. Screening of aqueous amine-based solvents for postcombustión CO ₂ capture by chemical absorption. Chemical Engineering technology, 2012, Vol. 35, Nº 3, Páginas 513-5 [en línea][recuperado el 04/05/2018]. , <DOI: 10.1002/ceat.201100523>. tabla 4; conclusión	1-19
A	DUBOIS L. et al. Energy Procedia, 2011, Vol. 4, Páginas 1353-1360 [en línea][recuperado el 04/05/2018]. , <DOI: 10.1016/j.egypro.2011.01.194>. Resumen; fig. 5 y 7	1-19
A	EP 2036602 A1 (MITSUBISHI HEAVY IND LTD et al.) 18/03/2009, resumen; reivindicaciones	1-19

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
04.05.2018

Examinador
M. Ojanguren Fernández

Página
1/2

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, NPL, WPI, CAS, GOOGLE ACADEMICO