

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 780**

51 Int. Cl.:

**B01J 20/04** (2006.01)

**B01J 37/04** (2006.01)

**B01D 53/62** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.07.2013 PCT/US2013/051257**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.01.2014 WO14015243**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2013 E 13819735 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019 EP 2874741**

54 Título: **Sorbente regenerable para la eliminación de dióxido de carbono**

30 Prioridad:

**19.07.2012 US 201261673626 P**

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

**16.07.2019**

73 Titular/es:

**RESEARCH TRIANGLE INSTITUTE (100.0%)  
3040 Cornwallis Road, P.O. Box 12194  
Research Triangle Park, North Carolina 27709, US**

72 Inventor/es:

**SHEN, JIAN-PING;  
COLEMAN, LUKE JAMES IVOR;  
LAIL, MARTY ALAN;  
GUPTA, RAGHUBIR PRASAD y  
TURK, BRIAN SCOTT**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 719 780 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**

Sorbente regenerable para la eliminación de dióxido de carbono

**Campo de la invención**

5 La invención se refiere a un material sorbente sólido regenerable adecuado para la captura de CO<sub>2</sub> de una corriente gaseosa, en particular de corrientes de gases de escape caracterizadas por temperaturas relativamente altas y presiones parciales de CO<sub>2</sub> relativamente bajas, así como a procedimientos y sistemas que usan dicho sorbente y a métodos para hacer dicho sorbente.

**Antecedentes de la invención**

10 Se dice que la combustión de combustibles sólidos es la causa principal de la mayor concentración de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) en la atmósfera. Aunque se investiga continuamente para mejorar la eficiencia energética y sustituir combustibles con bajo contenido en carbono para combatir este problema, estos métodos probablemente serán insuficientes para limitar el crecimiento de las concentraciones atmosféricas de CO<sub>2</sub> a un nivel aceptable. Como resultado, hay un gran interés en el desarrollo de métodos para prevenir la liberación de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, es decir, tecnología de captura y almacenamiento de carbono (CCS).

15 Están disponibles una serie de tecnologías para separar el CO<sub>2</sub> de una corriente gaseosa, que incluyen la absorción química vía húmeda con un disolvente (p. ej., usando aminas tales como monoetanolamina o dietanolamina), separación por membrana, fraccionamiento criogénico y adsorción usando tamices moleculares. Otro método para la separación del CO<sub>2</sub> de una corriente de gas implica la depuración seca, que significa el tratamiento del gas de proceso con un sorbente regenerable, seco, que separa el CO<sub>2</sub> por absorción/adsorción química.

20 Las tecnologías existentes para la captura de CO<sub>2</sub> de corrientes gaseosas tienen una serie de inconvenientes. El Departamento de Energía ha comunicado que las tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> existentes no son rentables cuando se consideran en el contexto de centrales eléctricas grandes. La electricidad neta producida a partir de las centrales existentes se reduciría significativamente tras la implementación de muchas de estas tecnologías de captura de CO<sub>2</sub>, puesto que un porcentaje alto de la energía generada por la central se tendría que usar para capturar y comprimir el CO<sub>2</sub>. Además, las condiciones del procedimiento en las que se debe separar el CO<sub>2</sub> en muchas aplicaciones, convierte a las tecnologías existentes inutilizables. Por ejemplo, las corrientes de gases de escape que incluyen gases de escape de automóviles, gases de combustión de hornos de cemento, gases de combustión de laminación de acero, gases de escape de generador diésel, y muchas otras corrientes de gases industriales y de procedimientos son simplemente demasiado calientes (hasta 600°C) para las tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> post-combustión convencionales. Además también la presión parcial de CO<sub>2</sub> de estas corrientes de gases es demasiado baja, típicamente menos de 101353 Pa (14.7 psia) de CO<sub>2</sub> para que las tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> de gas de síntesis o endulzamiento de gas natural sean eficaces. La combinación de altas temperaturas y presiones parciales de CO<sub>2</sub> bajas hace que el desarrollo de un material capaz de separar eficazmente el CO<sub>2</sub> de estas corrientes de gases sea un reto significativo.

35 Las patentes de EE.UU. nº 5,480,625 y 5,681,503 se dirigen a sorbentes para separar el dióxido de carbono de espacios cerrados habitables, incluyendo los sorbentes un óxido metálico (p. ej., óxido de plata) como el agente activo y un carbonato de metal alcalino. Sin embargo, el único intervalo de temperatura de regeneración del sorbente ilustrado que se da es 160-220°C, demasiado bajo para que sea útil para la mayoría de las aplicaciones de gases de escape.

40 La patente de EE.UU. nº 6,280,503 describe un sorbente sólido que comprende óxido de magnesio, preferiblemente promovido por un carbonato de metal alcalino o bicarbonato de metal alcalino, para la separación de CO<sub>2</sub> de corrientes de gases a temperaturas en el intervalo de 300 a 500°C. No hay descripción de la inclusión de un nitrato de metal alcalino o de un vehículo poroso seleccionado de bauxita, carbón activado, arcillas, óxidos de metales, silicato de magnesio, tamices moleculares, gel de sílice y zeolitas.

45 La patente de EE.UU. nº 6,387,337 describe un sistema de captura de CO<sub>2</sub> que usa un sorbente en forma de un compuesto de metal alcalino o un compuesto de metal alcalinotérreo, y que supuestamente opera en un intervalo de temperatura de 93,33-1093,3°C (200 a 2000°F).

50 La patente de EE.UU. nº 6,387,845 se dirige a un sorbente que absorbe CO<sub>2</sub> que comprende silicato de litio opcionalmente promovido por la adición de un carbonato de metal alcalino, y que es capaz de funcionar a temperaturas que superan aproximadamente 500°C.

55 La patente de EE.UU. nº 7,314,847 se dirige a un sorbente regenerable para la captura de CO<sub>2</sub> que incluye un aglutinante en combinación con uno o más componentes activos seleccionados de óxido de metal alcalino, hidróxido de metal alcalino, óxido de metal alcalinotérreo, hidróxido de metal alcalinotérreo, titanato alcalino, circonato alcalino y silicato alcalino. Los sorbentes se describen como capaces de funcionar en un intervalo de temperatura de 25 a 600°C.

La patente de EE.UU. nº 8,110,523 describe un sorbente para la captura de CO<sub>2</sub> que comprende un carbonato o bicarbonato de metal alcalino combinado con un soporte de superficie específica alta y un aglutinante. La patente sugiere que el sorbente puede funcionar en un intervalo de temperatura de 40-200°C.

5 Los documentos WO 2012/100165 A1 y WO 2012/100149 A1 describen composiciones que comprenden óxido de magnesio, carbonato de sodio y nitrato de sodio para usar como un sorbente de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, no hay descripción del uso de un vehículo poroso seleccionado de bauxita, carbón activado, arcillas, óxidos metálicos, silicato de magnesio, tamices moleculares, gel de sílice y zeolitas.

Hay una necesidad continua en la técnica de desarrollar un material sorbente que sea capaz de separar eficazmente el CO<sub>2</sub> de corrientes gaseosas, en particular de corrientes de gases de escape caracterizados por temperaturas relativamente altas y presiones de CO<sub>2</sub> relativamente bajas.

### Compendio de la invención

15 La presente invención proporciona una composición de sal mixta para usar como un sorbente para la separación de dióxido de carbono de una corriente gaseosa, estando la composición en forma sólida y comprendiendo i) óxido de magnesio; ii) un carbonato de metal alcalino; y iii) un nitrato de metal alcalino, en donde la composición tiene un exceso molar de magnesio caracterizado por una relación atómica Mg:X de al menos 1.1:1, en donde X es el metal alcalino y en donde la composición comprende un vehículo poroso seleccionado de bauxita, carbón activado, arcillas, óxidos metálicos, silicato de magnesio, tamices moleculares, gel de sílice y zeolitas. El sorbente es adecuado para separar el dióxido de carbono de una amplia variedad de corrientes gaseosas que contienen CO<sub>2</sub>, y es particularmente bien adecuado para la depuración de CO<sub>2</sub> de gases de escape caracterizados por presión parcial de CO<sub>2</sub> baja y temperatura moderadamente alta. En una realización, un pelet del sorbente de la invención tiene una resistencia al aplastamiento, determinada por el método Shell, de al menos aproximadamente 0.3 MPa.

En ciertas realizaciones, el metal alcalino comprende sodio. La relación atómica Mg:X puede variar, pero será a menudo al menos de 4:1 o al menos 6:1. El nitrato de metal alcalino típicamente está presente en una cantidad de al menos aproximadamente 1% en peso, basado en el peso seco total de la composición de sal mixta. Una mezcla de sorbente de ejemplo es MgO:Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:NaNO<sub>3</sub>.

La invención también proporciona un método para separar dióxido de carbono de una corriente gaseosa, que comprende poner en contacto una corriente gaseosa que contiene dióxido de carbono con un material sorbente que comprende la composición de sal mixta de la invención. En ciertas realizaciones, la etapa de contacto se produce a una temperatura de aproximadamente 100°C a aproximadamente 450°C (p. ej., de aproximadamente 250°C a aproximadamente 375°C) y una presión parcial de dióxido de carbono en la corriente gaseosa de 6895 Pa a 2.068 MPa (1 a 300 psia). En una realización, la corriente gaseosa tiene una presión parcial de dióxido de carbono baja, tal como menor de 137895 Pa (p. ej., menor de 96527 Pa, menor de 68948 Pa, menor de 34474 Pa, o menor de 20684 Pa (20 psia (p. ej., menor de aproximadamente 14 psia, menor de aproximadamente 10 psia, menor de aproximadamente 5 psia, o menor de aproximadamente 3 psia))). En una realización, el material sorbente presenta una carga de CO<sub>2</sub> de al menos aproximadamente 10 por ciento en peso de CO<sub>2</sub> a una temperatura de absorción de aproximadamente 250 a aproximadamente 350°C.

El tipo de absorbedor que alberga el sorbente de la invención no está particularmente limitado, y puede incluir, por ejemplo, un absorbedor de lecho fijo o de lecho fluidizado. El sorbente es regenerable, lo que significa que el sorbente se puede tratar para producir la desorción del dióxido de carbono y reutilizar. La etapa de regeneración puede variar, incluyendo los procedimientos de regeneración de ejemplo absorción por oscilación de presión, absorción por oscilación de temperatura, o una de sus combinaciones. La etapa de regeneración incluirá a menudo la elevación de la temperatura del material sorbente o la disminución de la presión aplicada al material sorbente, en comparación con la temperatura y presión durante la etapa de contacto. En el caso de absorción por oscilación de presión, la presión total puede permanecer constante o cerca de constante mientras que se disminuye la presión parcial de CO<sub>2</sub>, tal como mediante purgado con vapor de agua.

En un aspecto adicional, la invención proporciona un procedimiento para preparar la composición de sal mixta de la invención, comprendiendo el procedimiento: mezclar una sal de magnesio con una solución que contiene iones de metal alcalino, iones carbonato e iones nitrato para formar una suspensión o coloide que comprende una sal mixta sólida, en donde la mezcla de sal de metal alcalino con la sal de magnesio en solución tiene un exceso molar del metal alcalino caracterizado por una relación atómica Mg:X de al menos 1:3, en donde X es el metal alcalino; separar la sal mixta sólida de la suspensión o coloide para formar una torta húmeda de la sal mixta sólida; secar la torta húmeda para formar una torta seca que comprende la sal mixta sólida; y calcinar la torta seca a una temperatura máxima en el intervalo de 400 a 500°C y durante un tiempo de 2 a 10 horas y mezclarla con un vehículo poroso seleccionado de bauxita, carbón activado, arcillas, óxidos metálicos, silicato de magnesio, tamices moleculares, gel de sílice y zeolitas para formar una composición de sal mixta de acuerdo con la invención.

La etapa de mezclado puede comprender mezclar una primera solución que contiene un carbonato de metal alcalino disuelto y un nitrato de metal alcalino disuelto, y una segunda solución que contiene una sal de magnesio disuelta para formar la sal mixta sólida como un coprecipitado. En realizaciones ventajosas, la sal de magnesio

usada en el procedimiento de coprecipitación es muy soluble en agua, tal como sales de magnesio que tienen una solubilidad en agua de al menos aproximadamente 10 g por 100 ml a 25°C y una atmósfera, o al menos aproximadamente 40 g por 100 ml. Las sales de magnesio solubles en agua de ejemplo incluyen nitrato de magnesio, acetato de magnesio y cloruro de magnesio. Los iones carbonato en la solución derivan típicamente de una sal de precipitación que comprende un ion carbonato añadido a la solución (p. ej., un carbonato de metal alcalino o carbonato amónico).

Alternativamente, la etapa de mezcla puede incluir combinar una sal de magnesio sólida (p. ej., carbonato de magnesio básico) con la solución para formar la sal mixta sólida en forma de un coloide. En una realización, una sal de magnesio sólida se combina con una solución que contiene un carbonato de metal alcalino disuelto y un nitrato de metal alcalino disuelto para formar la sal mixta sólida en forma de un coloide.

### Breve descripción de los dibujos

Habiendo descrito la invención en términos generales, ahora se hará referencia a los dibujos que acompañan, que no están necesariamente dibujados a escala, en donde:

La fig. 1 es un diagrama de flujo que ilustra un procedimiento para usar el sorbente de la invención para separar el CO<sub>2</sub> de una corriente de gas;

La fig. 2 es un patrón de difracción de rayos X de polvo (XRD) de un sorbente preparado de acuerdo con la invención que muestra la composición de MgO:Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:NaNO<sub>3</sub> deseada;

La fig. 3 ilustra de forma gráfica las características de carga de CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas para el sorbente preparado en el ejemplo 1 usando un gas de alimentación de presión parcial de CO<sub>2</sub> baja;

La fig. 4 ilustra de forma gráfica las características de carga de CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas para el sorbente preparado en el ejemplo 2 usando un gas de alimentación de presión parcial de CO<sub>2</sub> baja;

La fig. 5 ilustra de forma gráfica las características de carga de CO<sub>2</sub> a dos temperaturas para el sorbente preparado en el ejemplo 1 usando un gas de alimentación de presión parcial de CO<sub>2</sub> que varía;

La fig. 6 ilustra de forma gráfica el efecto de la selección del metal alcalino en las características de carga de CO<sub>2</sub> de un sorbente de acuerdo con la invención;

La fig. 7 ilustra de forma gráfica el efecto de la selección de la sal de magnesio en las características de carga de CO<sub>2</sub> de un sorbente de acuerdo con la invención;

La fig. 8 ilustra de forma gráfica el efecto de la relación atómica Mg:Na en la mezcla de reactivos en las características de carga de CO<sub>2</sub> de un sorbente de acuerdo con la invención;

La fig. 9 ilustra de forma gráfica el efecto de la concentración de la solución de precipitación en las características de carga de CO<sub>2</sub> de un sorbente de acuerdo con la invención;

La fig. 10 ilustra de forma gráfica el efecto de la selección del agente de precipitación en las características de carga de CO<sub>2</sub> de un sorbente de acuerdo con la invención;

La fig. 11 ilustra de forma gráfica el efecto del método de producción en las características de carga de CO<sub>2</sub> de un sorbente de acuerdo con la invención;

La fig. 12 ilustra de forma gráfica el efecto de la fuente de óxido de magnesio en un método de producción de gelificación en las características de carga de CO<sub>2</sub> de un sorbente de acuerdo con la invención; y

La fig. 13 ilustra de forma gráfica el efecto de la selección del procedimiento de secado en las características de carga de CO<sub>2</sub> de un sorbente de acuerdo con la invención.

### Descripción detallada de la invención

La presente invención se describirá ahora de forma más completa en lo sucesivo con referencia a los dibujos que acompañan, en los que se muestran algunas, pero no todas las realizaciones de la invención. Realmente, estas invenciones se pueden llevar a cabo en muchas formas diferentes y no debe considerarse como limitada a las realizaciones expuestas en la presente memoria; más bien, estas realizaciones se proporcionan de modo que esta descripción cumplirá los requisitos legales aplicables. Números iguales se refieren a elementos iguales. Como se usa en la memoria descriptiva, y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una", "el", "la", incluyen las referencias plurales salvo que el contexto indique claramente otra cosa.

La presente invención proporciona una composición de sal mixta adecuada para usar como un sorbente para la separación de dióxido de carbono de una corriente gaseosa, estando la composición en forma sólida y comprendiendo óxido de magnesio; un carbonato de metal alcalino; y un nitrato de metal alcalino, en donde la

composición tiene un exceso molar de magnesio caracterizado por una relación atómica Mg:X de al menos aproximadamente 1.1:1, en donde X es el metal alcalino. Los intervalos de ejemplo de la relación atómica Mg:X incluyen al menos aproximadamente 2:1, al menos aproximadamente 3:1, al menos aproximadamente 4:1, al menos aproximadamente 5:1, al menos aproximadamente 6:1, al menos aproximadamente 7:1, y al menos aproximadamente 8:1. Obsérvese que las dos sales de metal alcalino en el sorbente comprenderán típicamente el mismo metal alcalino (p. ej., sodio), aunque se podrían usar mezclas de diferentes metales alcalinos sin salirse de la invención. Una realización del sorbente de la invención es la mezcla de  $\text{MgO}:\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{NaNO}_3$ . Sin estar limitados por una teoría de funcionamiento, se cree que el sorbente de la invención carga el  $\text{CO}_2$  en forma de carbonato de magnesio ( $\text{MgCO}_3$ ), mientras que el componente de metal alcalino del sorbente promueve las reacciones a través de las cuales es capturado el  $\text{CO}_2$  por el sorbente. También se pueden separar otros componentes del gas ácidos de una corriente de gas de proceso usando el sorbente de la invención, tales como especies  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , y similares. En algunos casos, estos gases ácidos pueden ser absorbidos de forma irreversible.

La cantidad relativa de Mg y metal alcalino se puede caracterizar en términos de masa. En algunas realizaciones, el sorbente de sal mixta comprende al menos aproximadamente 60% en peso de óxido de magnesio (basado en el peso seco total de la composición de sal mixta), más a menudo al menos aproximadamente 70%, al menos aproximadamente 75% o al menos aproximadamente 80% en peso óxido de magnesio (p. ej., un intervalo en peso de MgO de aproximadamente 70% a aproximadamente 90%). En ciertas realizaciones, el sorbente de sal mixta comprende al menos aproximadamente 8% en peso de carbonato de metal alcalino (p. ej., carbonato sódico), basado en el peso seco total de la composición de sal mixta, tal como al menos aproximadamente 10% en peso, al menos aproximadamente 12% en peso, o al menos aproximadamente 14% en peso (p. ej., un intervalo en peso de carbonato de metal alcalino de aproximadamente 8% a aproximadamente 18%). En algunas realizaciones, el sorbente de sal mixta comprende al menos aproximadamente 1% en peso de nitrato de metal alcalino (p. ej., nitrato sódico), basado en el peso seco total de la composición de sal mixta, tal como al menos aproximadamente 2% en peso, al menos aproximadamente 3% en peso, o al menos aproximadamente 5% en peso (p. ej., un intervalo en peso de nitrato de metal alcalino de aproximadamente 1% a aproximadamente 10%).

Como se usa en la presente memoria, "sal de magnesio" se refiere a un compuesto iónico que comprende magnesio como un catión. "Sal de metal alcalino" se refiere a un compuesto iónico que comprende un metal alcalino como el catión. El metal alcalino (es decir, un elemento del Grupo 1, anteriormente conocidos como elementos del Grupo IA) puede variar, e incluye expresamente litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y francio. Los aniones asociados con las sales de magnesio o sales de metales alcalinos pueden variar, incluyendo los ejemplos específicos grupos carbonato, acetato, cloruro, hidróxido, óxido y nitrato.

El sorbente de sal mixta de la invención se puede caracterizar por la capacidad de carga de  $\text{CO}_2$ . Algunas realizaciones del sorbente de la invención son capaces de alcanzar una carga de  $\text{CO}_2$  de al menos aproximadamente 10 por ciento en peso de  $\text{CO}_2$ , al menos aproximadamente 15 por ciento en peso de  $\text{CO}_2$ , al menos aproximadamente 20 por ciento en peso de  $\text{CO}_2$ , o al menos aproximadamente 25 por ciento en peso de  $\text{CO}_2$  (p. ej., de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 por ciento en peso de  $\text{CO}_2$ ). Aunque la composición del sorbente puede tener impacto en la temperatura de absorción máxima, en una realización, los niveles de carga de  $\text{CO}_2$  indicados antes se alcanzan a una temperatura de absorción en el intervalo de aproximadamente 250 a aproximadamente 350°C.

La composición de sorbente se usa típicamente en una forma en partículas con un tamaño de partículas de aproximadamente n° de malla 150-425, aunque se podrían usar otros intervalos de tamaño de partículas sin salirse de la invención. En algunas realizaciones, la composición del sorbente puede incluir componentes adicionales. Por ejemplo, el sorbente puede incluir uno o más aglutinantes inertes para diferentes fines, tales como para facilitar la granulación o extrusión, mejorar la manipulación, potenciar la resistencia de las partículas o reducir la diferencia de presión a través de las perlas de sorbente envasadas. Los aglutinantes de ejemplo incluyen silicatos alcalinos, arcillas inorgánicas, boehmita y aglutinantes orgánicos (p. ej., almidón, polímeros celulósicos tales como metilcelulosa, poli(acetato de vinilo) y lignosulfonato). Los aglutinantes usados en la presente invención deberían ser químicamente estables a la temperatura de funcionamiento del sorbente (p. ej., de aproximadamente 100 a aproximadamente 450°C). En algunos casos, algunos aglutinantes son perjudiciales para el rendimiento del sorbente. Por ejemplo, se ha determinado que el uso de la boehmita en general es desventajoso debido a que la presencia de boehmita reduce el rendimiento de carga de  $\text{CO}_2$ , supuestamente debido a la interacción entre el promotor de metal alcalino del sorbente y la boehmita.

Algunos aglutinantes, tales como la metilcelulosa, pueden impartir porosidad a la composición de sorbente final. Los aglutinantes orgánicos de este tipo se separan durante la etapa de calcinación, dejando una red de poros dentro del extruido del sorbente.

Aunque algunos materiales aglutinantes también pueden potenciar la resistencia de las partículas de los sorbentes, se ha determinado que el sorbente de la invención puede no requerir un aglutinante para potenciar la resistencia de las partículas porque se encontró que la resistencia al aplastamiento del sorbente de la invención hecho sin aglutinante era aproximadamente equivalente a una composición de sorbente de la invención que incluía un aglutinante de boehmita. La resistencia al aplastamiento de un pelet (es decir, extruido) del sorbente de la invención, determinada por el método Shell, típicamente es al menos aproximadamente 0.3 MPa, al menos aproximadamente

0.4 MPa, o al menos aproximadamente 0.5 MPa (p. ej., un intervalo de la resistencia al aplastamiento de aproximadamente 0.3 MPa a aproximadamente 1 MPa).

La composición de sorbente de la invención incluye un material poroso como un vehículo para la composición de sal mixta. El vehículo poroso se selecciona de bauxita, carbón activado, arcillas (p. ej., arcillas amorfas, cristalinas o de capas mixtas), óxidos de metales

silicato de magnesio, tamices moleculares, gel de sílice y zeolitas. El óxido metálico es óxido de hierro, alúmina, óxido de magnesio u óxido de circonio.

Aunque el sorbente de la invención tiene un gran exceso molar de Mg frente al metal alcalino, la mezcla de reactivos inicial usada para producir el producto final típicamente presentará un exceso molar de metal alcalino. Puesto que el metal alcalino es más soluble en agua, permanecerá más del metal alcalino en solución durante las reacciones que conducen a la formación de la composición de sal mixta final, y se pierde más metal alcalino durante las etapas realizadas para llevar a cabo la separación de la sal mixta sólida de la solución (p. ej., etapas de filtración o lavado).

Como se muestra en el ejemplo 9, la extensión del exceso molar del metal alcalino frente al magnesio en la mezcla de reactivos inicial usada en el método de coprecipitación puede variar, y afectará el nivel de carga de CO<sub>2</sub> y la temperatura de absorción óptima para el sorbente. El mayor contenido de metal alcalino en términos de relación atómica Mg:X, tal como mayor de aproximadamente 1:3, mayor de aproximadamente 1:4, mayor de aproximadamente 1:5, mayor de aproximadamente 1:6, mayor de aproximadamente 1:7, o mayor de aproximadamente 1:8, tiende a aumentar tanto la capacidad de carga de CO<sub>2</sub> máxima del sorbente, así como la temperatura de absorción óptima. Los excesos molares menores pueden ser adecuados donde se desea una temperatura de absorción menor. Un intervalo de exceso molar típico para el método de coprecipitación es una relación Mg:X de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 1:10 para la mezcla de reactivos inicial.

Las composiciones de sorbente de sal mixta de la invención se pueden hacer por cualquier procedimiento que facilite la formación de una sal mixta sólida a partir de solución (p. ej., procedimientos de coprecipitación o gelificación/coloide). Las sales usadas en el procedimiento se seleccionan de modo que, tras la reacción, se forma MgCO<sub>3</sub> en el precipitado. El procedimiento de la invención implica mezclar una sal de magnesio y una sal de metal alcalino en presencia de iones carbonato y nitrato en solución. Los iones carbonato se proporcionan típicamente mediante un agente de precipitación con el fin de dirigir la formación de la sal de magnesio deseada. El agente de precipitación y la sal de metal alcalino pueden ser el mismo reactivo en algunas realizaciones, lo que significa que la sal de metal alcalino es una sal de carbonato, proporcionando así tanto el contenido de metal alcalino como los iones carbonato necesarios. En un procedimiento de coprecipitación típico, tanto la sal de magnesio como las sales de metal alcalino se proporcionan en una forma disuelta y las soluciones de cada sal se combinan y mezclan, lo que produce el precipitado deseado del sorbente de sal mixta de la invención. La etapa de mezclado típicamente comprende mezclar una primera solución que contiene sales de carbonato y nitrato de metal alcalino disueltas (p. ej., carbonato sódico y nitrato sódico) y una segunda solución que contiene una sal de magnesio disuelta (p. ej., nitrato de magnesio) para formar la sal mixta sólida de la invención en forma de un coprecipitado.

Los iones carbonato en la solución derivan de una sal de precipitación que comprende un ion carbonato añadido a la solución. Como se ha indicado antes, la propia sal de metal alcalino puede ser la fuente de los iones carbonato (p. ej., carbonato sódico), o se pueden usar otras fuentes de iones carbonato además de la sal de metal alcalino (p. ej., carbonato amónico). Al menos una de las sales mezclada en la etapa de mezclado es una sal de nitrato y al menos una de las sales mezclada en la etapa de mezclado es una sal de carbonato. Además de las sales de metal alcalino de calidad reactivo que están disponibles en el mercado, también se pueden usar reactivos de calidad comercial en algunos casos, tal como el uso de ceniza de soda como una fuente de carbonato sódico.

Como se indica en el ejemplo 8 más adelante, la solubilidad en agua de la sal de magnesio usada en el procedimiento de coprecipitación puede tener un impacto significativo en el rendimiento del sorbente, tanto en términos de carga de CO<sub>2</sub> máxima como de temperatura óptima de absorción. El uso de sales de magnesio con mayores niveles de solubilidad en agua potencia la carga de CO<sub>2</sub>. En algunas realizaciones, la solubilidad en agua de la sal de magnesio es al menos aproximadamente 10 g por 100 ml (a 25°C y una atmósfera), o al menos aproximadamente 40 g por 100 ml. Las sales de magnesio solubles en agua de ejemplo incluyen nitrato de magnesio, acetato de magnesio y cloruro de magnesio.

Los procedimientos de coprecipitación donde cada sal está inicialmente en solución pueden ser difíciles de aumentar de escala debido a la gran cantidad de disolvente requerida. Por consiguiente, en algunas realizaciones, el sorbente de sal mixta se forma por un procedimiento donde al menos uno de los componentes de la sal (típicamente la sal de magnesio) se añade en forma sólida a una solución de las otras sales (típicamente las sales de metal alcalino), dando como resultado la gelificación coloidal del sorbente de sal mixta deseado de la invención. Dicho procedimiento forma un coloide estable de la sal mixta deseada dispersa en la solución. Se ha determinado que el procedimiento de gelificación descrito en la presente memoria se puede usar para aumentar la escala de producción (p. ej. a tamaño de lote de 300 g) del sorbente de la invención sin perder rendimiento de captura de dióxido de carbono.

En una realización del procedimiento de gelificación, una sal de magnesio sólida tal como carbonato de magnesio básico (p. ej., carbonato-hidróxido de magnesio que tiene la fórmula  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ), que es esencialmente insoluble en agua, se mezcla con una solución que contiene iones de metales alcalinos, iones carbonato e iones nitrato. La solución comprenderá típicamente un carbonato de metal alcalino disuelto (y/u otras fuentes de iones carbonato) y un nitrato de metal alcalino disuelto. El mezclamiento de la sal de magnesio sólida con la solución de metal alcalino disuelto da como resultado reacciones líquido-sólido, y finalmente la formación de un coloide estable del material sorbente de sal mixta deseado dispersado en la solución. En el procedimiento de gelificación, la formación del producto de sal mixta deseado avanza de una forma similar a un procedimiento de sol-gel, formándose el producto de sal mixta como una fase coloidal estable, dispersa o red dentro de la solución. Hay que indicar que la forma en que la sal de magnesio sólida se pone en contacto con la solución de iones de metal alcalino, iones carbonato e iones nitrato, puede variar. Se pueden mezclar previamente polvos de la sal de magnesio y diferentes sales de metal alcalino (p. ej., carbonato sódico y nitrato sódico) en forma seca usando técnicas de molienda/trituración conocidas en la técnica, y después combinar con agua para crear la solución deseada. Alternativamente, se puede preparar primero la solución de iones de metal alcalino, iones carbonato e iones nitrato, seguido de la adición de la sal de magnesio sólida.

Sea en un procedimiento coloidal o de coprecipitación, las etapas del procedimiento típicamente implican:

- i) mezclar una sal de magnesio con una solución que contiene iones de metal alcalino, iones carbonato e iones nitrato para formar una suspensión o coloide que comprende una sal mixta sólida, en donde la mezcla de la sal de metal alcalino con la sal de magnesio en solución tiene un exceso molar del metal alcalino caracterizado por una relación atómica Mg:X de al menos aproximadamente 1:3, en donde X es el metal alcalino;
- ii) separar la sal mixta sólida de la suspensión o coloide para formar una torta húmeda de la sal mixta sólida;
- iii) secar la torta húmeda para formar una torta seca que comprende la sal mixta sólida; y
- iv) calcinar la torta seca para formar una composición de sorbente de sal mixta de acuerdo con la invención.

Las etapas de separación y secado se pueden llevar a cabo usando cualquier equipo de separación y secado convencional y técnicas conocidas en la técnica. Las etapas de separación típicas incluyen centrifugación y/o filtración, opcionalmente acompañadas de una o más etapas de lavado. El equipo de secado de ejemplo incluye secadores por atomización, secadores rotatorios, secadores instantáneos, secadores de cinta transportadora, secadores de lecho fluido, y similares. La temperatura y el tiempo de la etapa de secado pueden variar, dependiendo del contenido de humedad deseado de la torta seca. Un intervalo de temperatura típico es de aproximadamente 50°C a aproximadamente 150°C y un tiempo de secado típico es de aproximadamente 2 a aproximadamente 24 horas.

Después de secado, la torta seca se somete a una etapa de calcinación. Esta etapa mejora la capacidad de carga de  $\text{CO}_2$  del sorbente. La calcinación implica una temperatura máxima en el intervalo de 400 a 500°C y un tiempo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 horas. La calcinación se lleva a cabo mediante un aumento de la temperatura del sorbente con una velocidad de aumento de, por ejemplo, aproximadamente 1 a aproximadamente 5°C por minuto. Después de la calcinación, la composición de sal mixta estará en forma de polvo seco. El tamaño de partículas del polvo se puede ajustar como se desee usando un equipo de molienda o trituración conocido en la técnica.

El sorbente en polvo también se puede combinar opcionalmente con un aglutinante y extruir antes del procesamiento final en el tamaño de gránulos deseado. La etapa de extrusión también puede producirse antes de la calcinación de modo que el procedimiento de calcinación elimina cualquier material aglutinante orgánico presente en el extruido final de sorbente. Además también el sorbente en polvo se puede mezclar con un vehículo poroso usando técnicas conocidas en la materia, tales como mezclando el vehículo poroso con una suspensión del sorbente en polvo seguido de secado del vehículo tratado. Además, el material sorbente se puede suspender y secar por atomización para formar partículas fluidizables.

Si se forma un extruido de sorbente, el procedimiento de secado usado para el extruido puede afectar a la resistencia al aplastamiento del pelet extruido. La resistencia al aplastamiento disminuye con aumentos en la velocidad de secado. Por consiguiente, es ventajoso dejar que el extruido permanezca a temperatura ambiente antes de someter el sorbente a temperaturas más altas. Además, son útiles velocidades de incremento menores durante el secado para reducir el impacto del secado en la resistencia al aplastamiento, tal como velocidades de incremento de la temperatura menores de aproximadamente 0.5°C/min, o menores de aproximadamente 0.4°C/min, o menores de aproximadamente 0.3°C/min.

La composición de sorbente de sal mixta de la invención se puede usar para separar el dióxido de carbono de una corriente gaseosa poniendo en contacto una corriente gaseosa que contiene dióxido de carbono con un material sorbente que comprende la composición de sal mixta de la invención, durante un tiempo y a una temperatura suficiente para que el sorbente separe todo o una parte del  $\text{CO}_2$  de la corriente de gas de proceso. El procedimiento de uso del sorbente se expone de forma esquemática en la figura 1. En la etapa 10 se recibe un gas de proceso que contiene  $\text{CO}_2$  y se pone en contacto con el sorbente de la invención en la etapa 20. En la etapa 30 se puede extraer un gas de proceso tratado que tiene un contenido de  $\text{CO}_2$  reducido. Finalmente el sorbente se volverá saturado de

CO<sub>2</sub> y requerirá la regeneración como se indica en la etapa 40, que normalmente implica pasar un gas inerte a través del sorbente y cambiar las condiciones de temperatura y presión del sorbente para facilitar la desorción del CO<sub>2</sub> del sorbente. La etapa de regeneración puede dar como resultado la producción de una corriente gaseosa de CO<sub>2</sub> concentrada en la etapa 50. Sin embargo, si no se desea un producto de gas CO<sub>2</sub> de alta calidad, se puede producir una corriente gaseosa de CO<sub>2</sub> muy diluida mediante purgado con un gas caliente, tal como vapor de agua o aire u otro diluyente.

El gas de proceso que se va a tratar de acuerdo con la invención puede variar. Cualquier mezcla gaseosa que comprende CO<sub>2</sub> donde se desee reducir la concentración de CO<sub>2</sub> de la mezcla gaseosa, sería adecuada para usar en la presente invención. Los gases de proceso de ejemplo incluyen cualquier gas de escape de un procedimiento de combustión de combustibles fósiles (p. ej., corrientes de gases de escape de combustión producidos por centrales eléctricas que queman combustibles fósiles incluyendo calderas industriales, gases de escape de vehículos con motores de combustión interna, gas de combustión de horno de cemento, gas de combustión de laminación de acero, gas de combustión de fabricación de vidrio y gas de escape de generador diésel) o un gas de síntesis producido por la gasificación de carbón o reformado de gases naturales. El sorbente de la invención se podría usar, por ejemplo, en sistemas de energía avanzados tales como gasificación integrada en ciclo combinado de (IGCC), sistemas de calderas de bajas emisiones (LEBS), sistemas de energía de alto rendimiento (HIPPS) y cámaras de combustión de lecho fluido presurizado (PFB).

Son de interés particular los procedimientos de conversión química en los que el CO<sub>2</sub> es un subproducto indeseable o un contaminante, tal como la conversión de gas de síntesis caliente en hidrógeno, tal como en el contexto de producción de hidrógeno a partir de gas de síntesis derivado de carbón, biomasa o gas natural para la generación de energía (por ejemplo, en una turbina de gas); producción de hidrógeno para conversiones químicas tales como amoniaco; o producción de gas de síntesis con la relación deseada de H<sub>2</sub> a CO para la producción de metanol y productos de Fischer Tropsch. La incorporación del sorbente de la invención en un procedimiento de tratamiento de gas de síntesis podría consistir en la separación de CO<sub>2</sub> independiente del gas de síntesis, conversión del gas de agua del gas de síntesis después de separación del CO<sub>2</sub> usando el sorbente de la invención, o conversión del gas de agua del gas de síntesis y separación del CO<sub>2</sub> simultáneos conocido como conversión de gas de agua potenciada por sorción. Usos adicionales del sorbente de la invención podrían incluir el uso en el procedimiento de conversión directa (es decir, reformado y oxidación parcial) de combustibles carbonosos en hidrógeno y gas de síntesis, o depuración de CO<sub>2</sub> de corrientes de recirculación en procedimientos de conversión química, tal como corrientes de recirculación implicadas en la producción de óxido de etileno, acoplamiento oxidativo de metano y etano o producción de éter dimetilico.

La presión parcial del CO<sub>2</sub> en el gas de proceso que se va a tratar con el sorbente de la invención puede variar. Un intervalo de presión parcial de CO<sub>2</sub> típico para el gas de proceso es de aproximadamente 6895 Pa (1 psia) a aproximadamente 2.068 MPa (300 psia). En una realización, como se ilustra en el ejemplo 5, el sorbente es eficaz en la separación del CO<sub>2</sub> de corrientes gaseosa caracterizadas por alta temperatura (p. ej., mayor de aproximadamente 400°C o mayor de aproximadamente 425°C) y presión parcial de CO<sub>2</sub> alta (p. ej., mayor de aproximadamente 206843 Pa (30 psia), mayor de aproximadamente 344738 (50), o mayor de aproximadamente 551581 Pa (80 psia)). Sin embargo, el sorbente de la invención también es eficaz en condiciones de procedimientos asociadas con muchos tipos de gases de escape; en particular, temperaturas moderadamente altas (p. ej., de aproximadamente 100 a aproximadamente 450°C, más típicamente de aproximadamente 250°C a aproximadamente 375°C) y presión parcial de CO<sub>2</sub> baja (p. ej., menor de aproximadamente 137895 Pa (20 psia), menor de aproximadamente 96527 Pa (14 psia), menor de aproximadamente 68948 Pa (10 psia), o menor de aproximadamente 34474 Pa (5 psia), o menor de aproximadamente 20684Pa (3 psia)).

La forma en la que el material sorbente se pone en contacto con el gas de proceso puede variar. Típicamente, el sorbente se aloja dentro de un absorbedor en un lecho y el gas de proceso pasa a través del lecho. El lecho de sorbente puede estar en una configuración de lecho fijo o lecho fluidizado usando diseños de absorbedor y regenerador conocidos en la técnica. Si se usa un lecho fijo de sorbente, el sistema puede incluir múltiples lechos de sorbente en disposición paralela de modo que los lechos que necesiten regeneración se puedan sacar de línea y regenerar. En esta realización, se usa el mismo recipiente a la vez como un absorbedor y como un regenerador simplemente cambiando el flujo de gas a través del recipiente, así como la temperatura y/o presión en el recipiente. En otra realización, se usa un lecho fluidizado de sorbente, y se puede usar un absorbedor y regenerador separados en comunicación fluida. En esta realización, el sorbente cargado de CO<sub>2</sub> viaja desde el absorbedor a un recipiente regenerador separado donde el CO<sub>2</sub> se separa del sorbente antes de que el sorbente sea transportado de vuelta al absorbedor en un flujo continuo o semicontinuo.

El método usado para regenerar el sorbente variará, pero normalmente implicará cambiar la temperatura o presión experimentada por el lecho de sorbente para facilitar la liberación/desorción del CO<sub>2</sub> unido en la composición de sal mixta. Se pueden usar métodos conocidos de regeneración de sorbentes, tales como absorción por oscilación de presión (PSA), que incluye absorción por oscilación de vacío, absorción por oscilación de temperatura (TSA) o una de sus combinaciones (p. ej., procedimientos TSA-PSA combinados). Dichos procedimientos de regeneración implican una o más de aumento de la temperatura o disminución de la presión aplicado al sorbente para desorber el CO<sub>2</sub> en un gas inerte (p. ej., nitrógeno o vapor de agua) que pasa a través del lecho del sorbente. En ciertas realizaciones, el sorbente de la invención se puede regenerar a una temperatura de aproximadamente 375 a

aproximadamente 450°C.

El sorbente finalmente se volverá saturado con CO<sub>2</sub> y se puede determinar el nivel de carga de CO<sub>2</sub> en el material sorbente midiendo y comparando el contenido de CO<sub>2</sub> en la corriente de gas de proceso antes y después de contacto con el sorbente. Cuando es evidente que no se está separando más CO<sub>2</sub> de la corriente de gas de proceso, el sorbente se puede regenerar, p. ej., calentándolo a la temperatura de desorción. Midiendo la cantidad de CO<sub>2</sub> contenido en la corriente de gas de CO<sub>2</sub> concentrada que sale del sorbente que se regenera, el experto en la técnica puede determinar cuando está listo el sorbente para reutilizarlo. La corriente gaseosa de CO<sub>2</sub> producida por la regeneración del sorbente puede ser secuestrada como se conoce en la técnica o usar como una materia prima en procedimientos que requieren CO<sub>2</sub>, tal como en la producción de diferentes productos químicos; como un componente de sistemas de extinción de incendios; para la carbonatación de refrescos; para la congelación de alimentos; para mejorar la recuperación de petróleo de pozos de petróleo y para el tratamiento de agua alcalina.

### Ejemplos (Todos ejemplos de referencia)

#### Ejemplo 1: Sorbente preparado por gelificación

Se preparó un sorbente que comprendía MgO:Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:NaNO<sub>3</sub> con una relación en masa de 75.8:16:8.2 como sigue. Se añadió una cantidad (395 g) de carbonato-hidróxido de magnesio (4MgCO<sub>3</sub>·Mg(OH)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O) a 800 ml de una solución de carbonato sódico (42.18 g) y nitrato sódico (21.63 g) disueltos en agua desionizada. El coloide de sal mixta resultante se agitó durante 30 minutos, se cubrió y se dejó asentar durante la noche (hasta 16 horas) a temperatura ambiente. Después, el coloide se secó en un horno a 120°C durante la noche (hasta 16 horas) para formar una torta seca.

Después la torta seca se calcinó calentando de 120°C a 450°C, con una velocidad de incremento de 3°C/minuto, seguido de mantenimiento de la temperatura de 450°C durante 4 horas. La torta calcinada se aplastó y tamizó para recoger una fracción de n° de malla 150-425.

#### Ejemplo 2: Sorbente preparado por coprecipitación

Se preparó un sorbente de sal mixta de magnesio-sodio por precipitación de un sólido a partir de dos soluciones de partida. Una primera solución que contenía 233.4 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> disuelto en 3000 ml de agua desionizada se puso en un vaso de precipitados de plástico de 5.0 litros, y se agitó enérgicamente con un agitador mecánico. Se bombeó una segunda solución de 188.4 g Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O en 500 ml de agua desionizada en la primera solución a una velocidad de aproximadamente 30 ml/minuto. La suspensión resultante se agitó durante una hora y después se cubrió y se almacenó durante la noche en condiciones ambientales. Después, la suspensión se filtró usando un montaje de embudo Buchner asistido por vacío para recoger una torta de precipitado húmeda. Se recogieron aproximadamente 3200 ml de filtrado y después se secaron en un horno a 120°C durante 24 horas para formar una torta seca. Después, la torta seca se calcinó, se aplastó y se tamizó como se ha descrito en el ejemplo 1. Se usó una combinación de análisis por plasma acoplado inductivamente (ICP) y análisis elemental (CHONS) para determinar/estimar la composición de especies moleculares del material calcinado. Se encontró que el sorbente tenía una composición en masa aproximada de MgO:Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:NaNO<sub>3</sub> de 86.8:8.8:4.4 y una relación molar Mg:Na de 9.8:1. Se recogió un patrón de XRD para el sorbente en polvo calcinado y se observó claramente la presencia de MgO, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y NaNO<sub>3</sub> como se muestra en la fig. 2, verificando que el sorbente preparado tenía el MgO:Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:NaNO<sub>3</sub> deseado.

#### Ejemplo 3: Carga de dióxido de carbono del sorbente del ejemplo 1

Se evaluó la cantidad de CO<sub>2</sub> cargada en el sorbente del ejemplo 1 usando un gas de escape simulado que consistía en 13% de CO<sub>2</sub>, 13% de H<sub>2</sub>O y el resto N<sub>2</sub> (es decir, un gas de escapa con una presión parcial de CO<sub>2</sub> de 13100 Pa (1.9 psia)) usando un equipo de sistema de reactor de lecho empaquetado convencional con un analizador de CO<sub>2</sub> de NDIR de Horiba para medir la concentración de CO<sub>2</sub> en el gas que entraba y salía del reactor. El reactor de lecho empaquetado se cargó con 6 g del sorbente preparado del ejemplo 1 y una cantidad de un compuesto inerte, carburo de silicio (SiC), para ocupar el volumen adicional del reactor. Después, el reactor se calentó a 450°C a 10°C/min en flujo de N<sub>2</sub> para activar el sorbente y se mantuvo a esta temperatura hasta que la concentración de CO<sub>2</sub> en el efluente del reactor disminuyó por debajo de 0,1%. El reactor se enfrió a la temperatura de absorción más baja en flujo de N<sub>2</sub>. Una vez que el reactor se estabilizó a la temperatura de absorción deseada, se verificó la composición del gas de alimentación simulado (13% de CO<sub>2</sub>, 13% de H<sub>2</sub>O, resto N<sub>2</sub>) mediante el analizador de CO<sub>2</sub>. Cuando la concentración de CO<sub>2</sub> estuvo estable, +/-0,1% del valor de ajuste, durante un mínimo de 5 minutos, se alimentó el gas de escape simulado a la alimentación del reactor. La concentración de CO<sub>2</sub> del efluente del reactor se midió continuamente mediante el analizador de CO<sub>2</sub> y se continuó la fase de absorción del ciclo hasta que la concentración de CO<sub>2</sub> en el efluente alcanzó 90% de la concentración de alimentación medida previamente. Esto corresponde a un punto final de 90%. En este punto, el gas de alimentación se cambió por N<sub>2</sub> puro y la temperatura del reactor se aumentó a 5°C/min a 450°C. El reactor se mantuvo a 450°C hasta que la concentración de CO<sub>2</sub> en el efluente del reactor disminuyó por debajo de 0,1% en volumen, o se superó un periodo de 2 horas, indicando que la terminación de la regeneración del sorbente. Después, la temperatura del reactor se redujo a la temperatura de absorción deseada, y se repitió el procedimiento de absorción-regeneración descrito antes.

La fig. 3 indica la cantidad de carga de dióxido de carbono en el sorbente en un intervalo de temperaturas de 200 a 425°C en incrementos de 25°C. Como se muestra, el ensayo ilustra la eficacia del sorbente en la absorción de CO<sub>2</sub> en un intervalo de temperatura con una carga máxima a aproximadamente 300°C.

Ejemplo 4: Carga de dióxido de carbono del sorbente del ejemplo 2

- 5 La capacidad de carga de CO<sub>2</sub> del sorbente del ejemplo 2 se analizó usando el mismo procedimiento experimental señalado en el ejemplo 3. La fig. 4 indica la cantidad de dióxido de carbono cargada en el sorbente del ejemplo 2 en un intervalo de temperaturas de 100 a 425°C. Como se muestra, el ensayo ilustra la eficacia del sorbente en la absorción de CO<sub>2</sub> a lo largo de un intervalo amplio de temperatura con una carga máxima a aproximadamente 350°C.

10 Ejemplo 5: Carga de dióxido de carbono del sorbente del ejemplo 1 usando gas de proceso con presión parcial de CO<sub>2</sub> alta

15 Se evaluó en el sorbente de sal mixta descrito en el ejemplo 1 la separación de CO<sub>2</sub> de corrientes de gas de proceso de presión parcial de CO<sub>2</sub> alta, calientes. Hay numerosos ejemplos de corrientes de gases de proceso industrialmente relevantes que se pueden describir como corrientes de gas de proceso de presión parcial de CO<sub>2</sub> alta, calientes, tales como gas de síntesis desulfurado, gas de síntesis convertido a alta temperatura y baja temperatura e hidrógeno que contiene CO<sub>2</sub>.

20 En este ejemplo, se usaron mezclas de gases simples que contenían CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> con diferentes presiones parciales de CO<sub>2</sub>, para simular las corrientes de gas de proceso de presión parcial de CO<sub>2</sub> alta, calientes. Las mediciones de captura y liberación de CO<sub>2</sub> se hicieron usando un reactor de lecho empacado convencional con un analizador de CO<sub>2</sub> de NDIR de Horiba para medir la concentración de CO<sub>2</sub> en el gas que entra y sale del reactor. El reactor de lecho empacado se cargó con 4 g del sorbente preparado del ejemplo 1 y se entremezcló una cantidad de un material inerte (carburo de silicio) con el sorbente para ocupar el resto del volumen del reactor. Después el reactor se calentó a 450°C a 10°C/min en aproximadamente 100 ml/min de N<sub>2</sub> para activar el sorbente y se dejó a esta temperatura hasta que la concentración de CO<sub>2</sub> en el efluente del reactor disminuyó por debajo de 0,1%. La presión del reactor se elevó y se mantuvo a 2.068 MPa (300 psia) mediante una válvula de control de la presión situada corriente abajo del reactor. El reactor se enfrió a la temperatura de absorción deseada típicamente en el intervalo entre 375°C y 450°C. Una vez estabilizado el reactor a la temperatura de absorción deseada, se verificó la composición del gas de proceso caliente simulado, que contenía CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, mediante el analizador de CO<sub>2</sub> situado corriente abajo de la válvula de control de la presión. Cuando la concentración de CO<sub>2</sub> estuvo estable, +/- 0,1% del valor de ajuste, durante un mínimo de 5 minutos, se alimentó el gas de proceso simulado al reactor.

30 Las presiones parciales de CO<sub>2</sub> evaluadas estaban en el intervalo de 0.103 MPa a 1.034 MPa (15 psia a 150 psia). La concentración de CO<sub>2</sub> del efluente del reactor se midió continuamente mediante el analizador de CO<sub>2</sub> y se continuó la fase de absorción del ciclo hasta que la concentración de CO<sub>2</sub> en el efluente alcanzó 90% de la concentración en la alimentación medida previamente. Esto corresponde a un punto final de 90%. La cantidad de CO<sub>2</sub> absorbido por el sorbente, la captura de CO<sub>2</sub>, se determinó por integración de la diferencia entre los caudales máxicos de CO<sub>2</sub> que entran y salen del reactor. Una vez que se alcanzó el punto final de 90%, el gas de alimentación se cambió por N<sub>2</sub> puro o una mezcla de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> que tenía contenido de CO<sub>2</sub> menor que la usada en la etapa de absorción. La temperatura del reactor se mantuvo a la temperatura de absorción o se redujo a una temperatura inferior. El reactor permaneció en la etapa de regeneración hasta que la concentración de CO<sub>2</sub> en el efluente del reactor disminuyó a <0,1% en vol mayor que la concentración de CO<sub>2</sub> en la corriente de alimentación. Después, la temperatura del reactor y la concentración de CO<sub>2</sub> se devolvieron a las condiciones de absorción deseadas y el experimento se podía repetir.

45 Los resultados proporcionados en la fig. 5 indican la capacidad de carga de CO<sub>2</sub> del sorbente de sal mixta de Mg-Na en función de la presión parcial de CO<sub>2</sub> y la temperatura de absorción. El aumento de la presión parcial de CO<sub>2</sub> en el gas de proceso caliente simulado producía mayores aumentos de la carga de CO<sub>2</sub>. En este estudio, la presión parcial de CO<sub>2</sub> máxima evaluada era 1.034 MPa (150 psia), que correspondía a una mezcla 50-50 de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> con una presión total de 2.068 MPa (300 psia). A esta presión parcial de CO<sub>2</sub>, el sorbente era capaz de cargar 52.2% en peso de CO<sub>2</sub> y 49.6% en peso de CO<sub>2</sub> a 430°C y 450°C respectivamente. Para presiones parciales de CO<sub>2</sub> < 137895 Pa (20 psia) CO<sub>2</sub>, el sorbente no absorbía cantidades medibles de CO<sub>2</sub> para ninguna temperatura evaluada. La forma de la curva de carga de CO<sub>2</sub>, que tiene una rápida disminución en la carga de CO<sub>2</sub> con la disminución de la presión parcial de CO<sub>2</sub> por debajo de 689476 Pa (100 psia), es muy prometedora para disposiciones de procedimientos de absorción por oscilación de temperatura, oscilación de presión y oscilación de presión parcial y disposiciones de procedimientos que consisten en combinaciones de oscilaciones de temperatura y presión. Estos resultados también indican que las realizaciones del sorbente de la invención son útiles para aplicaciones de temperatura alta, presión parcial de CO<sub>2</sub> alta, además de aplicaciones de gases de escape caracterizados por temperatura moderadas y presiones parciales de CO<sub>2</sub> muy bajas.

Ejemplo 6: Regeneración del sorbente del ejemplo 1

Se determinó la presión parcial de CO<sub>2</sub> máxima que se puede alcanzar en el gas de descarga de regeneración a una temperatura prescrita. En estos experimentos, el sorbente del ejemplo 1 se cargó con CO<sub>2</sub> a 450°C y una presión

5 parcial de CO<sub>2</sub> de 1.034 MPa (150 psia) usando un sistema experimental esencialmente como se ha descrito en el ejemplo 5. Después, el sorbente cargado con CO<sub>2</sub> se regeneró enfriando desde 450°C a la temperatura de regeneración deseada sin flujo y una vez alcanzada la temperatura deseada, el gas de alimentación se cambió a 0.103 MPa (15 psia) de CO<sub>2</sub> y resto N<sub>2</sub>. Se midió el contenido de CO<sub>2</sub> del gas que sale del reactor mediante el analizador de CO<sub>2</sub> de NDIR corriente abajo. Los resultados presentados en la siguiente tabla dan la presión parcial de CO<sub>2</sub> (ppCO<sub>2</sub>) máxima observada durante la regeneración del sorbente a la temperatura indicada en un gas de regeneración que tiene una presión parcial de CO<sub>2</sub> de 0.103 MPa (15 psia). Estos resultados indican la presión parcial de CO<sub>2</sub> máxima que se puede alcanzar en el gas de descarga de regeneración a la temperatura prescrita. Se encontró que la presión parcial de CO<sub>2</sub> máxima que se puede alcanzar durante la regeneración del sorbente disminuía de 450°C a 410°C. Se encontró que a 410°C el sorbente no se regeneraba en absoluto, y por lo tanto la presión parcial de CO<sub>2</sub> máxima en el gas de descarga de regeneración es menor de 0.103 MPa (15 psia) de CO<sub>2</sub>. Estos resultados indican que el sorbente de Mg-Na del ejemplo 1 se puede regenerar por un procedimiento por oscilación de presión parcial combinado con una oscilación de temperatura negativa.

Tabla 1

| Temperatura de regeneración [°C]  | ppCO <sub>2</sub> máx [Pa (psia)] |
|---|-----------------------------------|
| 450   | 303369 (44.0)                     |
| 440   | 262001 (38.0)                     |
| 430   | 134447,8 (19.5)                   |
| 420   | 117211 (17.0)                     |
| 410   | ≤ 103421 (15.0)                   |
| Sorbente cargado a 450°C en 1.034 MPa (150 psia) de CO <sub>2</sub> . Presión total: 2.068 MPa (300 psia). ppCO <sub>2</sub> = presión parcial de CO <sub>2</sub> |                                   |

15 Ejemplo 7: Efecto del elemento alcalino en el rendimiento del sorbente

Se evaluó el efecto del elemento alcalino en el sorbente de sal mixta preparando sorbentes con los tres primeros metales alcalinotérreos en la Tabla Periódica de los Elementos, específicamente: litio (Li), sodio (Na) y potasio (K). Los sorbentes de sal mixta se prepararon siguiendo la misma preparación por coprecipitación y teniendo la misma relación molar Mg:metal alcalino de 1:6. Se evaluó en los sorbentes preparados la separación de CO<sub>2</sub> del gas de escape simulado en un sistema de reactor de lecho fijo en las condiciones experimentales (temperatura, composición de gas y velocidad espacial de gas por hora (GHSV)) proporcionadas en la siguiente tabla 2.

Tabla 2

|                      |  |
|----------------------|--|
| <u>Absorción</u>     |  |
| Temperatura:         | 100 a 450°C  |
| Composición del gas: | 13% de CO <sub>2</sub> , 13% de H <sub>2</sub> O, resto N <sub>2</sub> |
| GHSV:                | 3125 h <sup>-1</sup>   |
| <u>Regeneración</u>  |  |
| Temperatura:         | Aumento a 450°C a 10°C/min   |
| Composición del gas: | N <sub>2</sub>   |
| GHSV:                | 2500 h <sup>-1</sup>   |

25 El efecto del elemento alcalino en el rendimiento del sorbente de sal mixta se ilustra en la fig. 6. Estos resultados sugieren que la selección del elemento alcalino (p. ej., Li, Na, K) se puede usar para ajustar la ventana de operación del sorbente. A partir de estos resultados, parece que los sorbentes que contienen sodio (Na) proporcionan el mejor intervalo de temperatura de funcionamiento para muchas aplicaciones, y dichos sorbentes también son capaces de lograr la carga de CO<sub>2</sub> más grande. Sin embargo, se mostró que los sorbentes que contienen Li o K también absorbian dióxido de carbono. El sorbente que contenía sodio absorbía CO<sub>2</sub> en un intervalo de temperatura de aproximadamente 100°C a aproximadamente 425°C, alcanzando un máximo a aproximadamente 350°C. El sorbente que contenía litio era más eficaz a 200°C y mostraba absorción de CO<sub>2</sub> en un intervalo de temperatura de aproximadamente 200°C a aproximadamente 275°C, mientras que el compuesto que contenía potasio absorbía CO<sub>2</sub> a una temperatura mayor en el intervalo de aproximadamente 300°C a aproximadamente 425°C con un máximo a aproximadamente 350°C.

## Ejemplo 8: Efecto de la fuente de magnesio en el rendimiento del sorbente (método de coprecipitación)

Uno de los parámetros de preparación que puede afectar a la composición y rendimiento del sorbente es la fuente de magnesio, que puede afectar a las especies de sales formadas durante la precipitación. Puesto que el carbonato de magnesio o el óxido de magnesio es el compuesto de magnesio objetivo en la mezcla de sales, se desea la selección de la fuente de magnesio que conduce de forma preferente a la formación de estas especies. En este estudio, se evaluó el efecto de la fuente de magnesio en el rendimiento del sorbente de sal mixta, preparando sorbentes a partir de nitrato de magnesio ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ), óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ) e hidróxido de magnesio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). Estos sorbentes se prepararon siguiendo el mismo procedimiento de preparación por coprecipitación con una relación molar Mg:Na de 1:6. Se evaluó en los sorbentes preparados la separación de  $\text{CO}_2$  de gas de escape simulado en un sistema de reactor de lecho fijo en las mismas condiciones experimentales (temperatura, composición de gas y velocidad espacial de gas por hora (GHSV)) usados en el ejemplo 7.

El efecto de la fuente de magnesio en la carga de  $\text{CO}_2$  en función de la temperatura para los sorbentes de sales mixtas se proporciona en la fig. 7. Como puede verse, el sorbente preparado a partir del nitrato de magnesio lograba cargas de  $\text{CO}_2$  significativamente mayores que los sorbentes de óxido o hidróxido, indicando que la fuente de magnesio tiene un impacto significativo en el rendimiento del sorbente. Sin embargo, las tres sales de magnesio ensayadas producían un sorbente que absorbía dióxido de carbono. La principal diferencia entre estas fuentes de magnesio es la solubilidad de la sal en agua. Por ejemplo, la solubilidad del nitrato de magnesio en agua es 125 g/100 ml, mientras que la solubilidad del hidróxido de magnesio es 1,2 mg/100 ml.

Aunque sin estar limitados por ninguna teoría particular de funcionamiento, aunque se siguió el mismo procedimiento de preparación, parece que los materiales sorbentes resultantes se formaron por diferentes rutas. La sal mixta preparada con nitrato de magnesio se formó probablemente por la adición de una solución de carbonato sódico ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) a una solución que contenía nitrato de magnesio completamente disuelto. Tras la adición del carbonato sódico, se formó un precipitado blanco, la sal mixta. La precipitación se produjo probablemente debido al intercambio de aniones entre los cationes de magnesio y sodio en el que se formó una mezcla de carbonato, hidróxido y nitrato de magnesio y nitrato y carbonato sódico.

Los sorbentes hechos usando óxido e hidróxido de magnesio probablemente seguían una ruta diferente debido a su solubilidad limitada en agua. Siguiendo el mismo procedimiento, se añadió lentamente una solución que contenía carbonato sódico a una solución que contenía una suspensión bien mezclada de hidróxido de magnesio. Debido a la presencia de un precipitado, no era posible observar o distinguir la precipitación de una especie de sal mixta.

Los resultados de la carga de  $\text{CO}_2$  indican que la fuente de magnesio, y específicamente la solubilidad del compuesto fuente en agua, es un parámetro muy importante en la preparación de un sorbente de sal mixta con alta capacidad de carga de  $\text{CO}_2$ . Aunque el sorbente preparado usando nitrato de magnesio presentaba muy buena capacidad de carga de  $\text{CO}_2$ , otras sales de magnesio muy solubles en agua, tales como cloruro de magnesio (54.3 g/100 ml) y acetato de magnesio (39.6 g/100 ml), también serían útiles para producir los sorbentes de la invención.

## Ejemplo 9: Efecto de la relación molar Mg:Na en el rendimiento del sorbente

Se entiende que el  $\text{CO}_2$  se carga en el sorbente de la invención en forma de  $\text{MgCO}_3$ , lo cual se ha verificado por XRD, y que la especie de sodio, aunque claramente implicada en el mecanismo de captura de  $\text{CO}_2$ , no almacena  $\text{CO}_2$ . Por lo tanto, para entender de forma más completa la función del sodio en el mecanismo de captura del  $\text{CO}_2$  en el sorbente de sal mixta, se prepararon varias muestras de sorbente con relaciones molares Mg:Na en la mezcla de reactivos en el intervalo de 1:3 a 1:8. Los sorbentes se prepararon siguiendo el mismo procedimiento de preparación por coprecipitación con la excepción de la cantidad de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  usada durante la etapa de precipitación. Se evaluó en los sorbentes preparados la separación de  $\text{CO}_2$  de gas de escape simulado en el sistema de reactor de lecho fijo en las mismas condiciones experimentales (temperatura, composición de gases y velocidad espacial de gas por hora (GHSV)) usados en el ejemplo 7.

Los resultados experimentales presentados en la fig. 8 indican que la relación molar Mg:Na afecta a la carga de  $\text{CO}_2$  del sorbente. Para sorbentes que se preparan usando excesos molares de sodio (p. ej., 1:6 y 1:8), el rendimiento del sorbente está de acuerdo con los descubrimientos previos. La capacidad de carga de  $\text{CO}_2$  aumenta con la temperatura de absorción, pasa por un máximo de aproximadamente 13% en peso de  $\text{CO}_2$  a 350°C, y disminuye rápidamente con el aumento de la temperatura de absorción. Parece que el aumento del exceso molar de sodio de 6 a 8 tiene un efecto pequeño en la forma general de la curva de absorción. La carga de  $\text{CO}_2$  máxima es aproximadamente 12% en peso a 350°C para ambos materiales, y ambos presentan disminución rápida en la carga de  $\text{CO}_2$  con el aumento de temperatura. La única diferencia observable es una ligera disminución en la carga de  $\text{CO}_2$  para temperaturas inferiores a 350°C para el sorbente con una cantidad de sodio mayor.

La disminución del contenido de sodio a 1:4 e inferior (p. ej., 1:3) parece que afecta significativamente al perfil de carga de  $\text{CO}_2$ . Aunque el sorbente que tiene una relación Mg:Na equimolar lograba la carga de  $\text{CO}_2$  más baja de los sorbentes evaluados, presentaba carga máxima a 250°C. Por lo tanto, la disminución del contenido de sodio del sorbente a una relación Mg:Na de 1:3 producía un aumento significativo en la carga de  $\text{CO}_2$  a 250°C. El desplazamiento de la carga de  $\text{CO}_2$  máxima de 350°C a 250°C reduciendo el contenido de sodio del sorbente es un

descubrimiento significativo y prometedor. Este descubrimiento sugiere que el CO<sub>2</sub> interacciona con el sorbente de sal mixta por diferentes mecanismos, y que se puede afectar al mecanismo y finalmente a la ventana de operación ajustando la composición.

Ejemplo 10: Efecto de la concentración de la solución de precipitación en el rendimiento del sorbente

5 Uno de los parámetros de preparación que pueden afectar al rendimiento del sorbente es la concentración de la solución de precipitación. En este estudio, se prepararon sorbentes de sales mixtas que tenían la misma composición con cuatro concentraciones de la solución de precipitación (0.05, 0.1, 0.2 y 0.3 M). Estos sorbentes se prepararon siguiendo el mismo procedimiento de precipitación por coprecipitación con una relación molar Mg:Na de 1:6. Se evaluó en los sorbentes preparados la separación de CO<sub>2</sub> de gas de escape simulado en un sistema de reactor de lecho fijo en las mismas condiciones experimentales (temperatura, composición de gas y velocidad espacial de gas por hora (GHSV)) usadas en el ejemplo 7.

15 El efecto de la concentración de la solución de precipitación en la carga de CO<sub>2</sub> en función de la temperatura para los sorbentes de sales mixtas se ilustra en la fig. 9. La concentración de la solución de precipitación tiene un efecto significativo en el rendimiento del sorbente. La disminución de la concentración de la solución de precipitación produce una disminución de la temperatura de carga máxima de 350°C a entre 250 y 275°C. Además del desplazamiento de la temperatura de carga máxima, la cantidad de CO<sub>2</sub> cargado aumentó de 12% en peso a aproximadamente 20% en peso. El rendimiento de los sorbentes preparados a partir de soluciones de concentración baja es particularmente interesante, ya que estos sorbentes lograban tanto mayor carga de CO<sub>2</sub> como carga máxima a menores temperaturas.

20 Ejemplo 11: Efecto del agente de precipitación en el rendimiento del sorbente

Este estudio evaluaba la función del agente de precipitación en el rendimiento del sorbente de sal mixta. Se evaluaron dos agentes de precipitación: carbonato sódico (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) y carbonato amónico ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Las muestras se prepararon usando técnicas de coprecipitación ligeramente diferentes. La primera muestra se preparó por adición lentamente de una solución de carbonato sódico a una solución de nitrato de magnesio. La segunda muestra se preparó por adición lentamente de una solución de carbonato amónico a una mezcla de nitrato de magnesio y nitrato sódico. Estos sorbentes se prepararon con una relación molar Mg:Na de 1:6. Se evaluó en los sorbentes preparados la separación de CO<sub>2</sub> de gas de escape simulado en un sistema de reactor de lecho fijo en las mismas condiciones experimentales (temperatura, composición de gas y velocidad espacial de gas por hora (GHSV)) usadas en el ejemplo 7.

30 El efecto del agente de precipitación en la carga de CO<sub>2</sub> en función de la temperatura para sorbentes de sales mixtas de Mg-metal alcalino se proporciona en la fig. 10. El rendimiento de los materiales preparados es significativamente diferente. El material preparado con carbonato sódico presenta una curva de absorción ancha, mientras que el sorbente preparado con carbonato amónico tiene un intervalo de temperatura más estrecho a lo largo del cual se observaba absorción de CO<sub>2</sub> con un pico agudo que aparece a 300°C. Estos resultados sugieren que el agente de precipitación tiene un efecto en el rendimiento del sorbente de sal mixta, que puede ser útil para explotar aplicaciones específicas que requieren un intervalo de temperatura de absorción estrecho.

35 Ejemplo 12: Análisis de composición de sorbentes preparados por el método de coprecipitación

Se prepararon varias composiciones de sorbente de sal mixta con diferentes concentraciones de la solución de precipitación de acuerdo con el procedimiento general expuesto en el ejemplo 2. Se usó una combinación de análisis por plasma acoplado inductivamente (ICP) y análisis elemental (CHONS) para determinar/estimar la composición de especies moleculares de cada sorbente preparado por coprecipitación. Se estimaron los porcentajes en peso de cada componente de los sorbente combinando los resultados de estos análisis y los resultados se presentan en la siguiente tabla 3. Los resultados indicaban que la reducción de la concentración de coprecipitación (0.2 M → 0.05 M) producía un mayor contenido de MgO en el sorbente y una disminución en el contenido de NaNO<sub>3</sub>. Debe indicarse que los materiales del sorbente se prepararon a un pH constante.

Tabla 3

| Muestra | MgO   | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | NaNO <sub>3</sub> |
|---------|-------|---------------------------------|-------------------|
| 0.05 M  | 84.59 | 14.12                           | 1.29              |
| 0.1 M   | 81.72 | 12.08                           | 6.20              |
| 0.2 M   | 75.81 | 15.99                           | 8.02              |

Ejemplo 13: Comparación del rendimiento del sorbente producido por el procedimiento de coprecipitación y el procedimiento de gelificación/coloide

5 Se preparó un sorbente de sal mixta de la invención que tenía la misma composición que la muestra de 0,05 M mostrada en la tabla 3 anterior, usando tanto el método de coprecipitación como el método de gelificación/mezcla física expuesto en la presente memoria, y se evaluó el rendimiento de captura de CO<sub>2</sub> en las condiciones dadas en el ejemplo 7. El efecto del método de preparación en el rendimiento de captura de CO<sub>2</sub> del sorbente, que tiene la misma composición elemental, se proporciona en la fig. 11. Es evidente que los dos sorbentes tienen curvas de carga de CO<sub>2</sub> muy similares, alcanzando ambos materiales aproximadamente 20% en peso de carga de CO<sub>2</sub> de 275°C a 300°C, con una disminución muy rápida en la carga con el aumento de la temperatura de absorción. La similitud en las curvas de carga de CO<sub>2</sub> indica que los sorbentes preparados por diferentes técnicas de preparación tienen propiedades de captura de CO<sub>2</sub> muy similares y que se pueden retener las características deseadas del sorbente con mejor rendimiento preparado por coprecipitación cuando se prepara por el método de mezcla física/gelificación.

Ejemplo 14: Efecto de la fuente de magnesio en el rendimiento del sorbente (método de gelificación)

15 Como se ha indicado en el ejemplo 1, el carbonato de magnesio básico (carbonato-hidróxido de magnesio) era la fuente de MgO en el sorbente por gelificación/mezcla física. Un problema con el carbonato de magnesio básico es que tiene una densidad aparente muy baja y es más caro que el óxido de magnesio disponible en el mercado. Se prepararon dos muestras de mezcla física usando MgO en polvo y nano-MgO como fuente de MgO que tenían la misma composición que el sorbente preparado usando carbonato de magnesio básico en el ejemplo 1, para determinar si se pueden usar óxidos de magnesio disponibles en el mercado, más baratos. Se evaluó en estos sorbentes el rendimiento de captura de CO<sub>2</sub> en las condiciones dadas en el ejemplo 7.

20 Se encontró que la fuente de magnesio tiene un efecto significativo en la capacidad de carga de CO<sub>2</sub> del sorbente de sal mixta, como se ve por los resultados presentados en la fig. 12. Estos sorbentes preparados con óxido de magnesio no podían alcanzar una carga de CO<sub>2</sub> superior a 5% en peso de CO<sub>2</sub> y mostraban una disminución de la capacidad de carga de CO<sub>2</sub> con el aumento de la temperatura de absorción. Los materiales basados en MgO no mostraban la forma característica de "volcán" que se observaba para el sorbente de sal mixta. A partir de estos resultados, parece que debería usarse el carbonato de magnesio mixto como la fuente de magnesio en el procedimiento de gelificación.

Ejemplo 15: Efecto del método de secado en el rendimiento del sorbente

30 Se evaluaron dos métodos de secado para el secado del material sorbente húmedo formado en el método de producción, para determinar si el método de secado afecta al rendimiento del sorbente. Los dos métodos ensayados eran: 1) secado en horno de una torta de filtración húmeda; y 2) secado por atomización directa del material sorbente. Se prepararon dos lotes de sorbente que tenían la misma composición mediante los métodos de secador por atomización y filtración/secado en horno. Se evaluó el rendimiento de captura de CO<sub>2</sub> de cada sorbente en las condiciones experimentales dadas en el ejemplo 7.

35 El rendimiento de captura de CO<sub>2</sub> del sorbente preparado por los métodos de secado por atomización y filtración/secado en horno se presenta en la fig. 13. Estos resultados indican claramente que el método de secado por atomización produce un sorbente de captura de CO<sub>2</sub> superior. El material secado por atomización presentaba una carga de CO<sub>2</sub> ~5% en peso mayor a todas las temperaturas de captura <300°C, en comparación con el material de filtración/secado en horno. Sin embargo, el sorbente filtrado/secado en horno presentaba muy buen rendimiento de CO<sub>2</sub>, logrando ~18% en peso de carga de CO<sub>2</sub> a 300°C.

40

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de sal mixta adecuada para usar como un sorbente para la separación de dióxido de carbono de una corriente gaseosa, estando la composición en forma sólida y comprendiendo:
  - i) óxido de magnesio;
  - 5 ii) un carbonato de metal alcalino; y
  - iii) un nitrato de metal alcalino, en donde la composición tiene un exceso molar de magnesio caracterizado por una relación atómica Mg:X de al menos aproximadamente 1.1:1, preferiblemente al menos 4:1, más preferiblemente al menos 6:1, en donde X es el metal alcalino, y en donde la composición comprende un vehículo poroso seleccionado de bauxita, carbón activado, arcillas, óxidos metálicos, silicato de magnesio, tamices moleculares, gel de sílice y zeolitas.
- 10 2. La composición de sal mixta de la reivindicación 1, en donde el metal alcalino comprende sodio.
3. La composición de sal mixta de la reivindicación 1, en donde el nitrato de metal alcalino está presente en una cantidad de al menos 1% en peso, basado en el peso seco total de la composición de sal mixta.
4. La composición de sal mixta de la reivindicación 1, que comprende la mezcla  $MgO:Na_2CO_3:NaNO_3$ .
- 15 5. La composición de sal mixta de la reivindicación 1, en donde el óxido metálico es óxido de hierro, alúmina, óxido de magnesio u óxido de circonio.
6. Un método para separar el dióxido de carbono de una corriente gaseosa, que comprende poner en contacto una corriente gaseosa que contiene dióxido de carbono con un material sorbente que comprende la composición de sal mixta de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el material sorbente preferiblemente está contenido dentro de un absorbedor de lecho fijo o de lecho fluidizado.
- 20 7. El método de la reivindicación 6, en donde la etapa de contacto se produce a una temperatura de 100°C a 450°C, preferiblemente a una temperatura de 250°C a 375°C.
8. El método de la reivindicación 6, en donde la presión de dióxido de carbono en la corriente gaseosa es de 6895 Pa a 2.068 MPa (1 a 300 psia), preferiblemente menor de 34474 Pa (5 psia).
- 25 9. El método de la reivindicación 6, que además comprende la etapa de regenerar el material sorbente usando absorción por oscilación de presión, absorción por oscilación de vacío, absorción por oscilación de temperatura, o una de sus combinaciones para producir la desorción del dióxido de carbono,
 

comprendiendo la etapa de regeneración preferiblemente al menos uno de aumento de la temperatura del material sorbente y disminución de la presión aplicada al material sorbente, en comparación con la temperatura y presión durante la etapa de contacto.
- 30 10. El método de la reivindicación 6, en donde el material sorbente presenta una carga de  $CO_2$  de al menos 10 por ciento en peso de  $CO_2$  a una temperatura de absorción de 250 a 350°C.
11. Un procedimiento para preparar una composición de sal mixta, que comprende:
  - i) mezclar una sal de magnesio con una solución que contiene iones de metal alcalino, iones carbonato e iones nitrato para formar una suspensión o coloide que comprende una sal mixta sólida, en donde la mezcla de la sal de metal alcalino con la sal de magnesio en solución tiene un exceso molar de metal alcalino caracterizado por una relación atómica Mg:X de al menos 1:3, en donde X es el metal alcalino;
  - 35 ii) separar la sal mixta sólida de la suspensión o coloide para formar una torta húmeda de la sal mixta sólida;
  - 40 iii) secar la torta húmeda para formar una torta seca que comprende la sal mixta sólida; y
  - iv) calcinar la torta seca a una temperatura máxima en el intervalo de 400 a 500°C y durante un tiempo de 2 a 10 horas y mezclarla con un vehículo poroso seleccionado de bauxita, carbón activado, arcillas, óxidos metálicos, silicato de magnesio, tamices moleculares, gel de sílice y zeolitas, para formar una composición de sal mixta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5,
  - 45 comprendiendo preferiblemente la etapa de mezclamiento mezclar una primera solución que contiene un carbonato de metal alcalino disuelto y un nitrato de metal alcalino disuelto, y una segunda solución que contiene una sal de magnesio disuelta para formar la sal mixta sólida como un coprecipitado.
12. El procedimiento de la reivindicación 11, en donde la solubilidad en agua de la sal de magnesio es al menos 10 g por 100 ml a 25°C y una atmósfera.

13. El procedimiento de la reivindicación 11, en donde la sal de magnesio se selecciona de nitrato de magnesio, acetato de magnesio y cloruro de magnesio.

5 14. El procedimiento de la reivindicación 11, en donde la etapa de mezclado comprende combinar una sal de magnesio sólida con una solución que contiene un carbonato de metal alcalino disuelto y un nitrato de metal alcalino disuelto para formar la sal mixta sólida como un coloide, y en donde la sal de magnesio sólida es preferiblemente carbonato de magnesio básico.

15. El procedimiento de la reivindicación 11, en donde los iones carbonato en la solución derivan de una sal de precipitación que comprende un ion carbonato añadido a la solución, y en donde la sal de precipitación es preferiblemente un carbonato de metal alcalino o carbonato amónico.

10

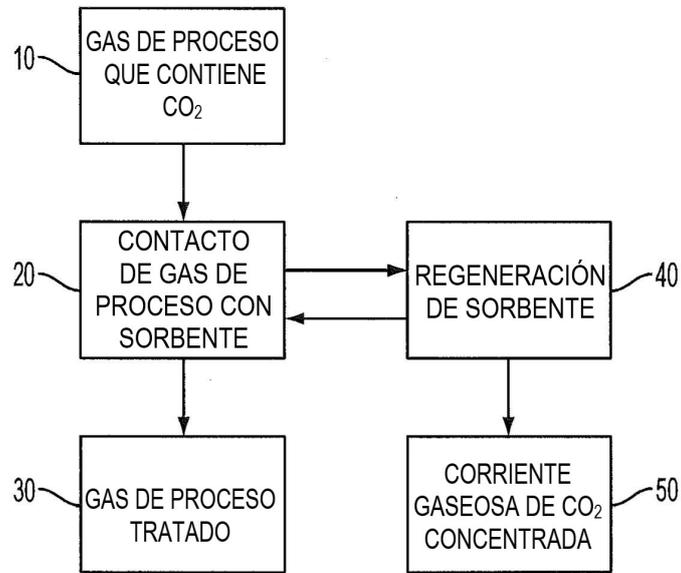


FIG. 1

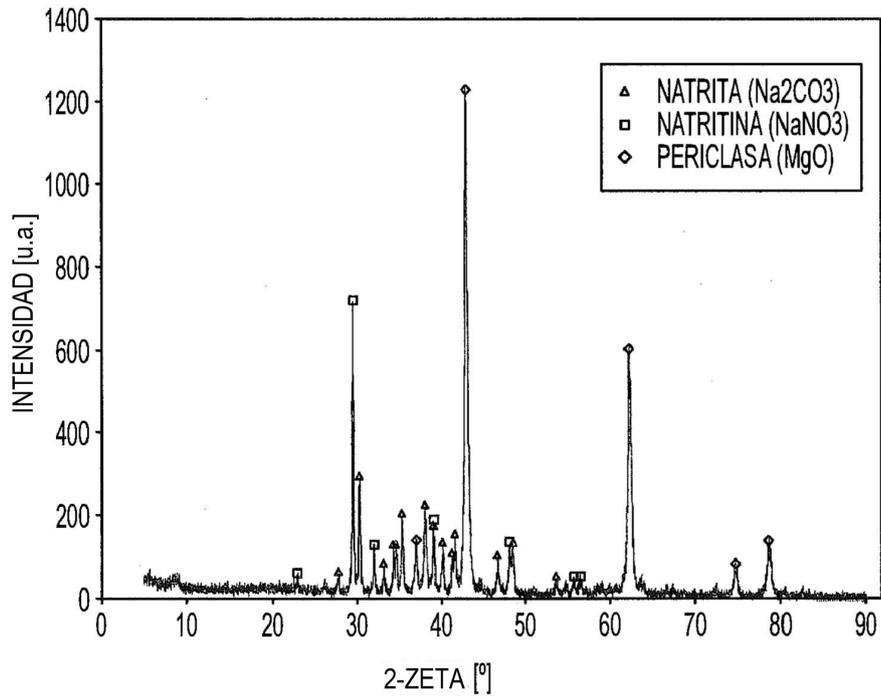


FIG. 2

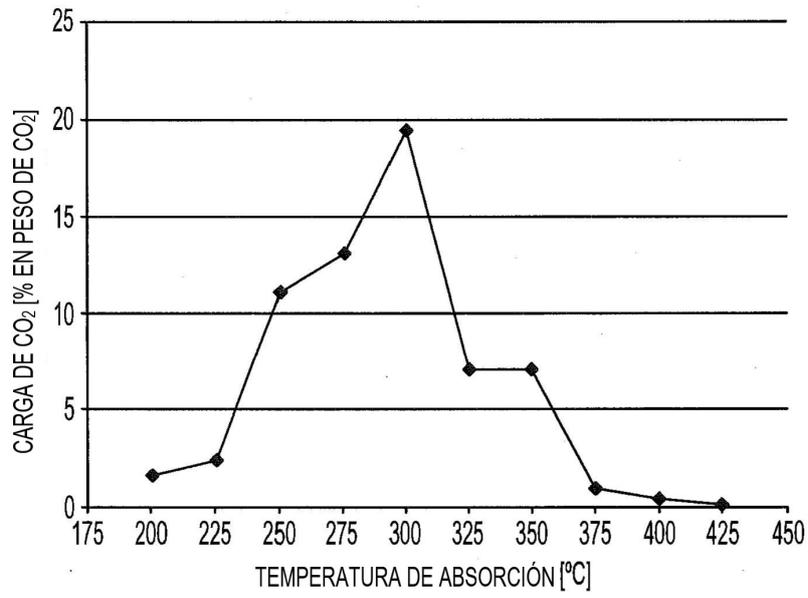


FIG. 3

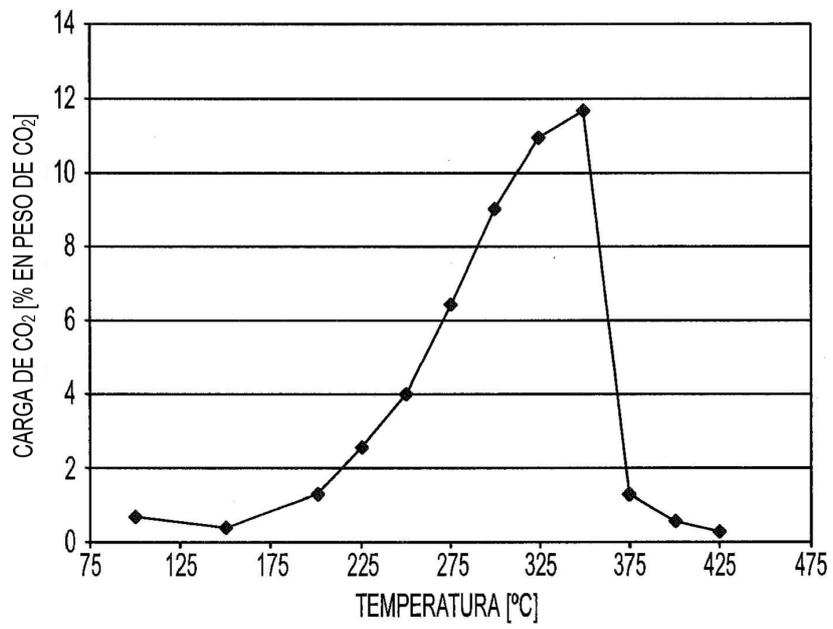


FIG. 4

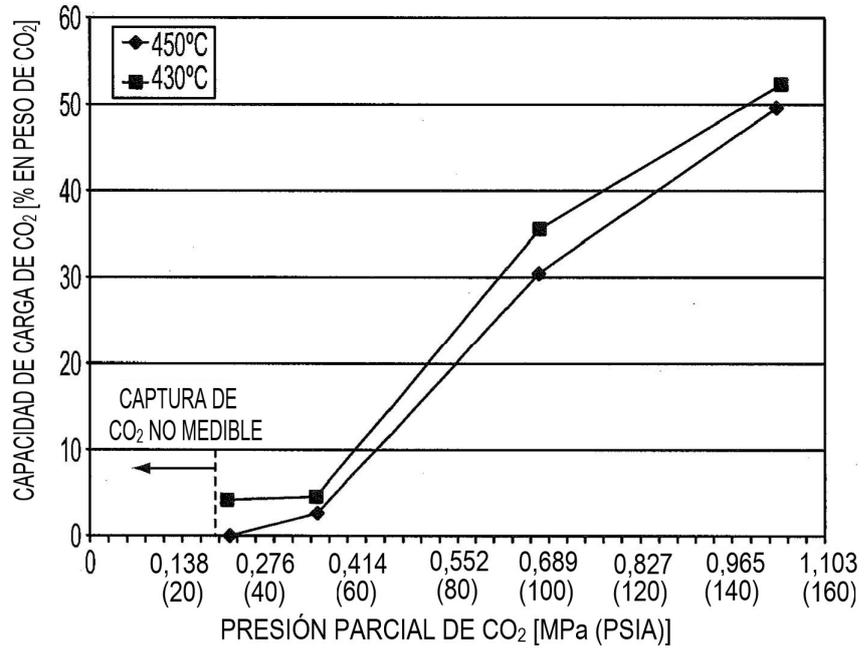


FIG. 5

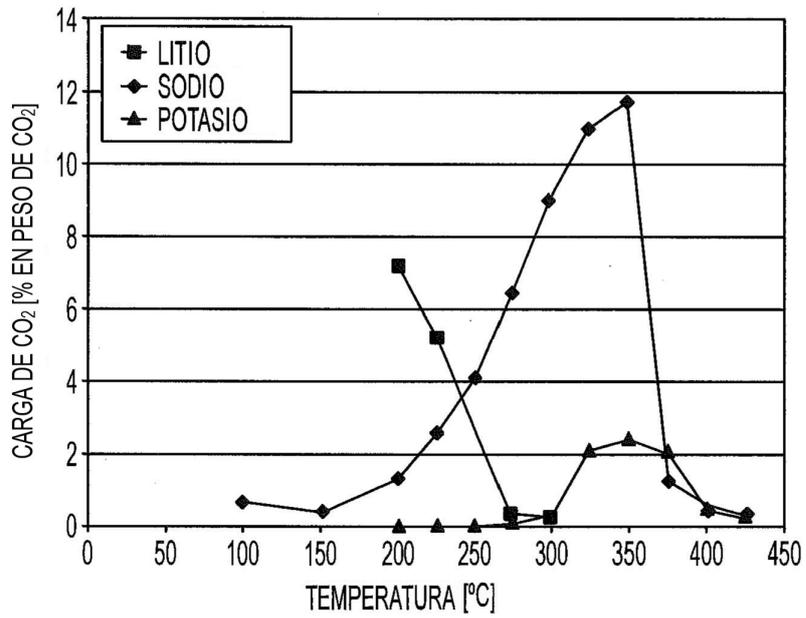


FIG. 6

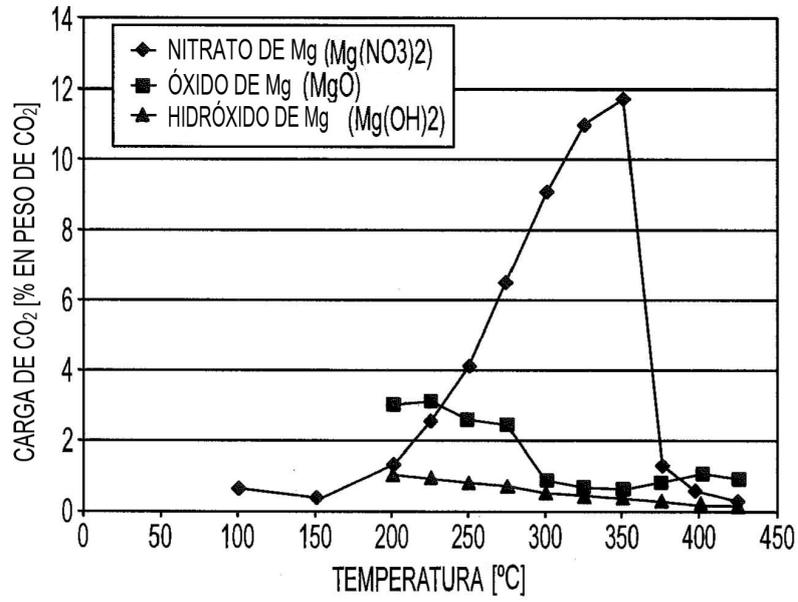


FIG. 7

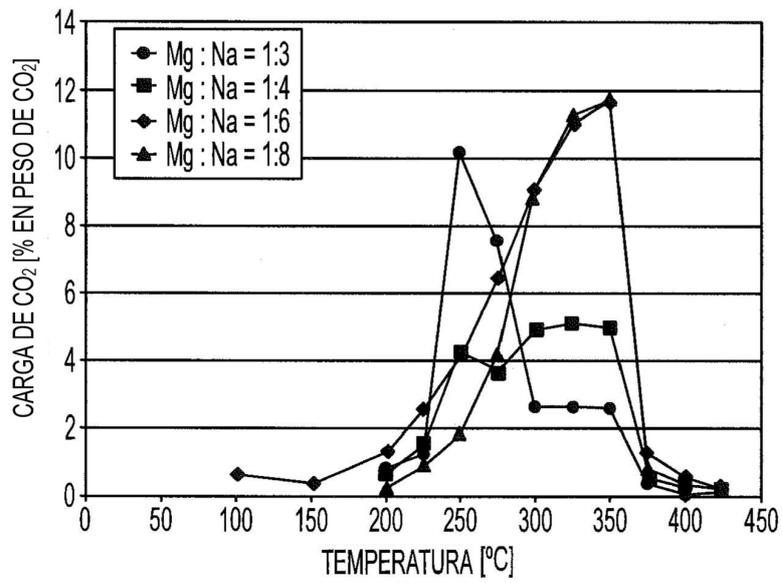


FIG. 8

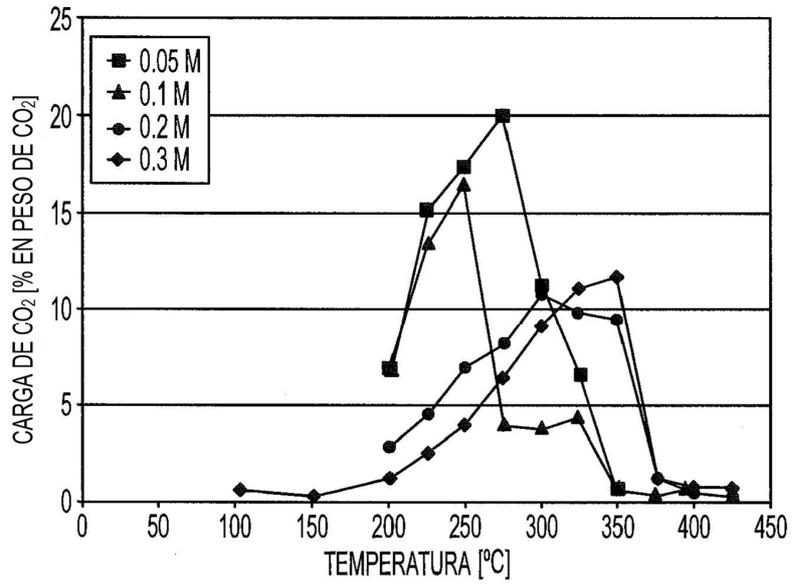


FIG. 9

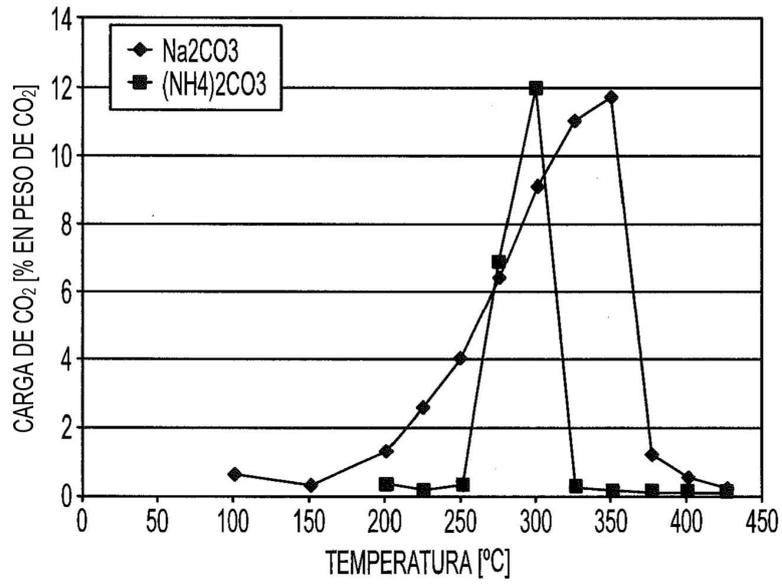


FIG. 10

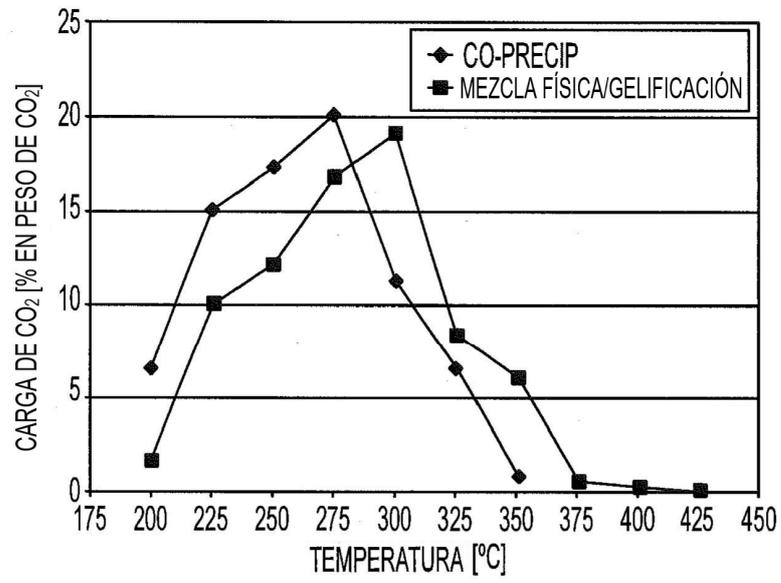


FIG. 11

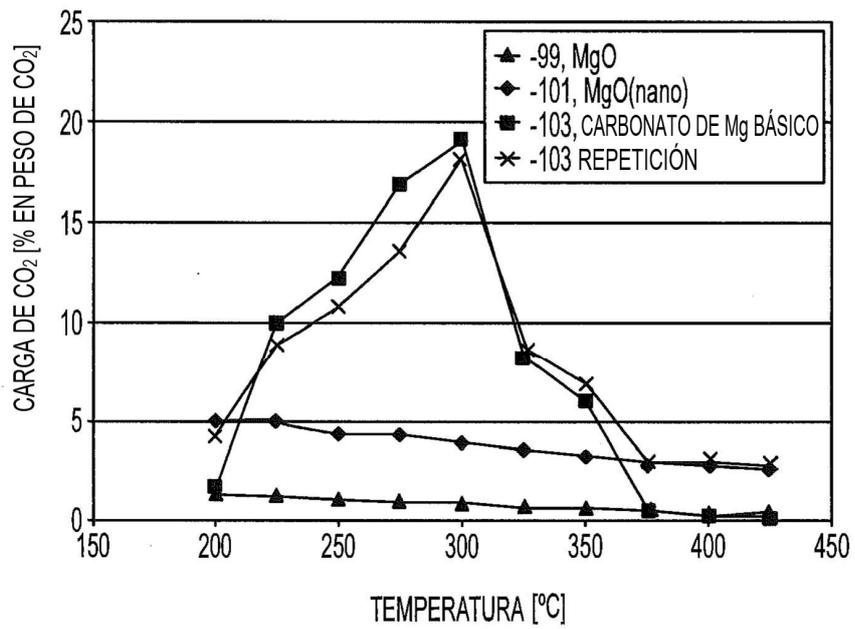


FIG. 12

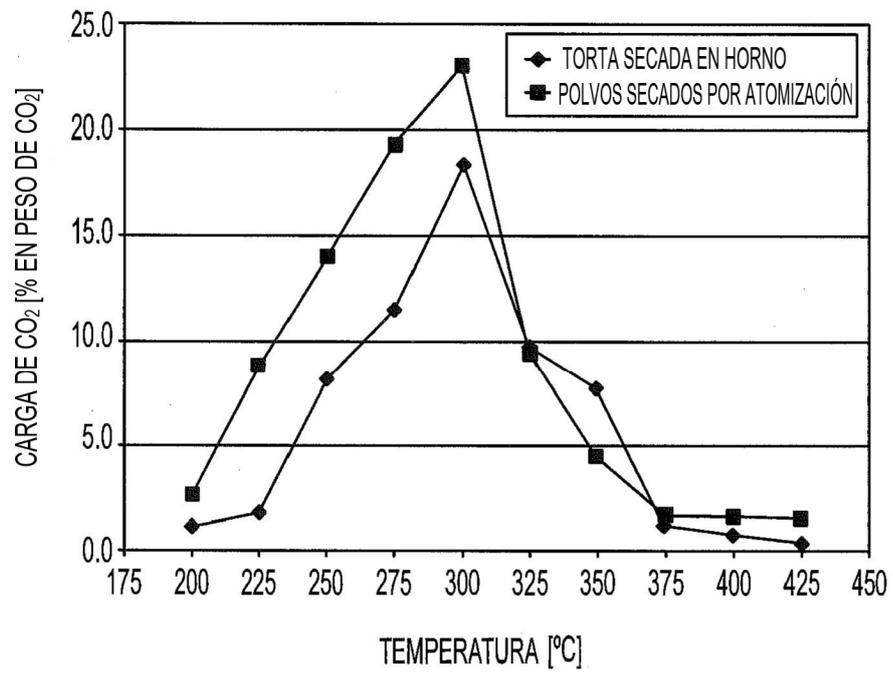


FIG. 13