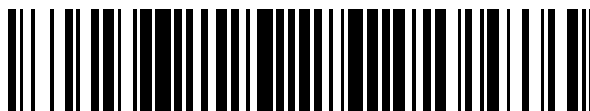


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 791 275**

51 Int. Cl.:

B01D 53/14

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.08.2015 PCT/IB2015/001855**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.02.2016 WO16027164**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.08.2015 E 15794968 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2020 EP 3183050**

54 Título: **Disolventes de captura de carbono con alcoholes y aminas, y métodos para el uso de tales disolventes**

30 Prioridad:

22.08.2014 US 201462040911 P

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

03.11.2020

73 Titular/es:

**CARBON CLEAN SOLUTIONS LIMITED (100.0%)
4th Floor The Anchorage, 34 Bridge Street
Reading RG1 2LU, GB**

72 Inventor/es:

BUMB, PRATEEK

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 791 275 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

Disolventes de captura de carbono con alcoholes y aminas, y métodos para el uso de tales disolventes

Campo técnico

- 5 Esta solicitud se refiere en general y más particularmente a la captura de carbono.

Antecedentes técnicos

- 10 La separación de CO₂ de las corrientes gaseosas se viene comercializando desde hace décadas en la producción de alimentos, el endulzamiento de gas natural y otros procesos. La captura por disolvente basada en monoetanolamina (MEA) acuosa se considera actualmente la mejor tecnología disponible para separar el CO₂ de los gases de escape, y constituye la referencia con la que se evaluarán los futuros desarrollos en este campo. Por desgracia, los sistemas basados en aminas no han sido diseñados para procesar los grandes volúmenes de gas de combustión producidos por una planta de energía de carbón pulverizado. Se calcula que ampliar el sistema de captura del CO₂ basado en aminas a la escala requerida para tales plantas produciría un incremento del 83% en el coste global de la electricidad de tales plantas.

- 15 En consecuencia, sigue existiendo la necesidad de un disolvente mejorado.

WO 2014/118633 A2 divulga un disolvente para la recuperación de dióxido de carbono de una mezcla gaseosa. US 2011/158873 A1 divulga un método para el secuestro de un gas multielemento emitido por una planta industrial.

Introducción a la invención

La presente invención es como se expone en las reivindicaciones.

- 20 Los aspectos de la divulgación que se describen aquí incluyen, por ejemplo, compuestos y composiciones, y métodos para preparar y métodos para utilizar los compuestos y las composiciones. También pueden proporcionarse sistemas y dispositivos que utilizan esos compuestos y composiciones, y están relacionados con los métodos. A efectos ilustrativos, esta divulgación está relacionada con un disolvente de captura de carbono ("APBS") y métodos para el tratamiento de gases efluentes industriales utilizando el disolvente. El disolvente que se divulga aquí elimina el CO₂ a una tasa más eficiente que MEA, y se degrada a una tasa inferior a la de otros disolventes (por ej., MEA). El ejemplo del disolvente APBS descrito y comprobado en la presente solicitud se describe más adelante (en los párrafos [0031]-[0035]), donde los componentes se describen en términos de % de peso a distintos % vol de CO₂. El nivel de %vol de CO₂ cambia el equilibrio de los componentes en el disolvente. El ejemplo del disolvente APBS descrito y comprobado en la presente solicitud tiene la siguiente fórmula:

- 30 Cuando hay aproximadamente un 12 % de vol de CO₂ en la entrada de gas de combustión:

Nombre químico	%peso
2-amino-2-metilpropanol	19,5
2-metilamino-2-metil-1-propanol	1,5
2-piperazina-1-etilamina	22,4
Dietilentriamina	0,2
Carbonato potásico	0,5
Agua	55,9

Cuando hay aproximadamente un 4 % de vol de CO₂ en la entrada de gas de combustión:

Nombre químico	%peso
2-amino-2-metilpropanol	13,3
2-metilamino-2-metil-1-propanol	1,2
2-piperazina-1-etilamina	27,6
Dietilentriamina	0,35

Carbonato potásico	0,7
Agua	56,85

Cuando hay aproximadamente un 40 % de vol de CO₂ en la entrada de gas de combustión:

Nombre químico	%peso
2-amino-2-metilpropanol	24,2
2-metilamino-2-metil-1-propanol	1,8
2-piperazina-1-etilamina	15,15
Dietilentriamina	0,1
Carbonato potásico	0,4
Agua	58,35

- 5 En un aspecto de la presente divulgación, la composición y el método que se divulgan aquí pueden ser implementados en diversos tipos de plantas industriales, incluyendo plantas de energía, por ejemplo. En un aspecto de la presente divulgación, el disolvente puede incluir una mezcla acuosa de 2-amino-2-metilpropanol, 2-piperazina-1-etilamina, dietilentriamina, 2-metilamino-2-metil-1-propanol, y sal tampón de carbonato potásico. La composición puede contener también menos de aproximadamente un 75% en peso de medio de disolución (es decir, agua), y puede tener una sola fase líquida. En otro aspecto de la presente divulgación, el disolvente puede incluir una mezcla acuosa de alcohol
- 10 obstaculizante de grupos amino, poliamina con tres o más grupos amino y una sal tampón de carbonato.

Las características adicionales de la presente divulgación resultarán evidentes para los expertos en la técnica al considerar la siguiente descripción detallada que ilustra el mejor modo de llevar a cabo la divulgación.

Descripción de las figuras

- 15 Las realizaciones de dispositivos, sistemas y métodos se ilustran en las figuras de los esquemas acompañantes, que tienen el propósito de servir de ejemplo y no ser limitantes, en las que como referencias se pretende que se refieran a partes similares o correspondientes, y en las que:

La Fig. 1 ilustra datos de equilibrio líquido vapor de APBS a 40 C y 120 C para determinar la carga de CO₂ (mol/l) versus la presión parcial de CO₂ (kPa);

- 20 La Fig. 2 ilustra datos de equilibrio líquido vapor del disolvente APBS comparado con MEA, conforme con la presente divulgación;

La Figura 3 ilustra un esquema de flujo de un piloto de captura de carbono conforme con la presente divulgación

La Fig. 4 ilustra la corrosión/ contenido de metal del disolvente MEA (30% p) y APBS conforme con la presente divulgación;

La Fig. 5 ilustra las emisiones de amoníaco durante una campaña de planta piloto conforme con la presente divulgación;

- 25 La Fig. 6 ilustra la distribución de tamaño de las partículas de aerosol conforme con la presente divulgación;

La Fig. 7 ilustra el efecto de la relación L/G sobre la eficiencia de la regeneración conforme con la presente divulgación;

La Fig. 8 ilustra el efecto de la presión del separador sobre la eficiencia de la regeneración conforme con la presente divulgación, y

La Fig. 9 ilustra la recuperación de metano utilizando disolvente conforme con la presente divulgación.

- 30 **Definiciones**

Como se utiliza aquí, el término "disolvente" puede referirse a un solo disolvente o a una mezcla de disolventes, y puede ser utilizado de forma intercambiable con el término "composición".

Descripción detallada

La descripción detallada de aspectos de la presente divulgación que se expone aquí hace referencia a las figuras e imágenes acompañantes, que muestran varias realizaciones a efectos ilustrativos. La descripción detallada se ofrece aquí solo a efectos ilustrativos y no limitantes. Por ejemplo, los pasos indicados en cualquiera de las descripciones de método o proceso pueden ser ejecutados en cualquier orden, y no están limitados al orden presentado. Además, las referencias a una realización en singular pueden incluir realizaciones en plural, y las referencias a más de un componente pueden incluir una realización singular.

En general, esta divulgación proporciona una composición y método para utilizar la composición, para reducir o eliminar las emisiones de CO₂ del vapor de un proceso, por ej., como en plantas de energía de carbón, que queman combustibles sólidos. El disolvente y el método que se divulgan aquí capturan/secuestran el CO₂ de los gases de combustión. Los gases de combustión pueden ser generados por calderas de gas y calderas de petróleo, plantas eléctricas de ciclo combinado, gasificación de carbón y plantas de hidrógeno y biogás.

En un aspecto de la presente divulgación, un disolvente, un alcohol obstaculizante de grupos amino, con una presión de vapor inferior a 0,1 kPa a 25 C y una poliamina con tres o más grupos amino, con una presión de vapor inferior a 0,009 kPa a 25 C, y un tampón carbonato para tamponar el disolvente a un pH superior a 8 (por ej. un pH de aproximadamente 8, aproximadamente 10 o aproximadamente 13). El disolvente puede tener una presión de vapor inferior a 1,85 kPa a 25 C.

En otro aspecto de la presente divulgación, una poliamina con presión de vapor inferior a 0,009 kPa a 25 C (por ej., como 2-piperazina-l-etilamina, o dietilentriamina) crea resistencia a emisiones de una fase de aerosol debido a una presión muy baja, lo que puede producir una reacción del carbamato con CO₂. El alcohol obstaculizante de grupos amino con una presión de vapor inferior a 0,1 kPa a 25 C formará emisiones de fase aerosol debido a la reacción de carbonato/bicarbonato con el CO₂. En un aspecto de la presente divulgación, un alcohol obstaculizante de grupos amino con una poliamina con baja presión de vapor (0,009) produce una formación de aerosol de menos de 32 mg/Nm³. En un aspecto de la presente divulgación, un alcohol obstaculizante de grupos amino con una poliamina con baja presión de vapor (0,009) da menos de 28 mg/Nm³ de formación de aerosol. En otros aspectos de la presente divulgación un alcohol obstaculizante de grupos amino con una poliamina con baja presión de vapor (0,009) produce más de la mitad de aerosoles siendo menos de 32 mg/Nm³. En otro aspecto de la presente divulgación, un alcohol obstaculizante de grupos amino con una poliamina con baja presión de vapor (0,009) produce más de la mitad de los aerosoles siendo menos de 28 mg/Nm³.

En un aspecto de la presente divulgación, el disolvente puede incluir una solución acuosa de 2-amino-2-metilpropanol, 2-piperazina-l-etilamina, dietilentriamina, 2-metilamino-2-metil-l-propanol, y carbonato potásico. El disolvente y el método presentan una regeneración de disolvente favorable (es decir, cantidad de energía de entrada baja), estabilidad química, presión de vapor, consumo total de calor, capacidad cíclica neta y cinética de reacción. El disolvente y el método producen también una baja emisión de aerosoles y nitrosaminas, y básicamente sin formación de espuma.

En un aspecto de la presente divulgación, el disolvente comprende un alcohol obstaculizante de grupos amino con una presión de vapor inferior a 0,1 kPa a 25 C, una poliamina con tres o más grupos amino, con una presión de vapor inferior a 0,009 kPa a 25 C, y un tampón carbonato. El disolvente tiene una presión de vapor inferior a 1,85 kPa a 25 C. La poliamida puede ser 2-piperazina-l-etilamina y dietilentriamina juntas, y el alcohol obstaculizante de grupos amino puede ser 2-metilamino-2-metil-l-propanol y 2-amino-2-metilpropanol juntos.

A efectos ilustrativos, 2-amino-2-metilpropanol y 2-metilamino-2-metil-l-propanol son alcoholes obstaculizante de grupos estéricos que tienen bajo calor de absorción, elevada estabilidad química y una reactividad relativamente baja. La piperazina-l-etilamina y la dietilentriamina tienen una cinética muy elevada y rápida, y son químicamente estables en las condiciones que se divulgan aquí. La piperazina-l-etilamina y la dietilentriamina tienen una volatilidad muy baja, lo que reduce los problemas ambientales del disolvente divulgado. La piperazina-l-etilamina y la dietilentriamina pueden actuar como promotores para 2-amino-2-metilpropanol y 2-metilamino-2-metil-l-propanol, para proporcionar una elevada actividad de absorción y rápida cinética de reacción.

El disolvente de CO₂ puede contener un tampón carbonato. El rango de pH para el tampón carbonato puede ser de aproximadamente 8,0 a aproximadamente 13. La presencia del tampón carbonato puede aumentar el pH del disolvente. Un pH de aproximadamente 8,0 a aproximadamente 9,0 permite un incremento en la captura de CO₂ en forma de sales de bicarbonato. El tampón carbonato puede ser regenerado cuando se calienta el disolvente. Por ejemplo, se puede utilizar percarbonato.

También se pueden utilizar sales de tampón carbonato. La cantidad de sal de tampón carbonato utilizada debe ser suficiente para aumentar el pH salival a aproximadamente 7,8 o más, aproximadamente 8,5 o más, o aproximadamente 9 o más (por ej. de aproximadamente 9 a aproximadamente 11), independientemente del pH inicial. Así, la cantidad de sal de tampón carbonato usada en el disolvente dependerá de las condiciones de implementación. En un ejemplo, la sal de tampón carbonato puede ser carbonato sódico, carbonato potásico, carbonato cálcico, carbonato amónico o carbonato magnésico.

También se pueden utilizar sales de bicarbonato. Los ejemplos de sales de bicarbonato incluyen, por ejemplo, bicarbonato sódico, bicarbonato potásico, bicarbonato cálcico, bicarbonato amónico y bicarbonato magnésico.

Se pueden utilizar adicionalmente composiciones tampón binarias. Un ejemplo de composición tampón binaria incluye una combinación de carbonato sódico y bicarbonato sódico. En un ejemplo, el bicarbonato sódico del disolvente puede ser bicarbonato sódico recubierto de desecante.

La cantidad de tampón carbonato y promotor amina en el disolvente puede estar limitada por la solubilidad en agua de ambos componentes, produciendo un límite de solubilidad sólida en soluciones acuosas. Por ejemplo, a 25 C, la solubilidad del tampón carbonato potásico en una solución rica en CO₂ es de 3,6 m. Con la limitación de solubilidad sólida, la concentración más baja resultante puede originar una velocidad de reacción lenta y una baja capacidad de solución. Combinando piperazina-1-etilamina, dietilentriamina y tampón carbonato, en un aspecto de la presente divulgación, aumenta la solubilidad resultante.

Cuando aminas absorbentes del promotor, como piperazina-1-etilamina y dietilentriamina alcanzan con CO₂, se produce una reacción de equilibrio para formar carbamato y dicarbamato y algunas aminas promotoras libres y ligadas. Debido a la adición de sal de tampón carbonato, que reacciona con las aminas promotoras libres y ligadas, la reacción de equilibrio se completa, resultando en consecuencia en una mayor absorción de CO₂.

En un ejemplo, el disolvente contiene 2-amino-2-metilpropanol en una cantidad de aproximadamente 10%p, a aproximadamente 32%p, de aproximadamente 11%p a aproximadamente 28%p, y preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 13%p a aproximadamente 25% p. Cuando se experimenta aproximadamente un 12%vol de CO₂ en la entrada de un sistema de captura de CO₂ de gas de combustión, puede ser deseable aproximadamente un 19,5%p de 2-amino-2-metilpropanol. Cuando se experimenta aproximadamente un 4%vol de CO₂ en la entrada de un sistema de captura de CO₂ de gas de combustión, puede ser deseable aproximadamente un 13,3%p de 2-amino-2-metilpropanol. Cuando se experimenta aproximadamente un 40% vol de CO₂ en la entrada de un sistema de captura de CO₂ de biogás, puede ser deseable aproximadamente un 24,2% p de 2-amino-2-metilpropanol.

En otro ejemplo, el disolvente contiene 2-piperazina-1-etilamina en una cantidad de aproximadamente 10% p a aproximadamente 35% p, de aproximadamente 12% p a aproximadamente 30% p, y preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 14% p a aproximadamente 28% p. Cuando se experimenta aproximadamente un 12% vol de CO₂ en la entrada de un sistema de captura de CO₂ de gas de combustión, puede ser deseable aproximadamente un 22,4% p de 2-piperazina-1-etilamina. Cuando se experimenta aproximadamente un 4% vol de CO₂ en la entrada de un sistema de captura de CO₂ de gas de combustión, puede ser deseable aproximadamente un 27,6% p de 2-piperazina-1-etilamina. Cuando se experimenta aproximadamente un 40% vol de CO₂ en la entrada de un sistema de captura de CO₂ de biogás, puede ser deseable aproximadamente un 15,15% p de 2-piperazina-1-etilamina.

En otro ejemplo más, el disolvente contiene dietilentriamina en una cantidad de aproximadamente 0,1% p a aproximadamente 4% p, de aproximadamente 0,1% p, a aproximadamente 3% p, y preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 0,1% p a aproximadamente 0,35% p. Cuando se experimenta aproximadamente un 12% vol de CO₂ en la entrada de un sistema de captura de CO₂ de gas de combustión, puede ser deseable aproximadamente un 0,2% p de dietilentriamina. Cuando se experimenta aproximadamente un 4% vol de CO₂ en la entrada de un sistema de captura de CO₂ de gas de combustión, puede ser deseable aproximadamente un 0,35% p de dietilentriamina. Cuando se experimenta aproximadamente un 40% vol de CO₂ en la entrada de un sistema de captura de CO₂ de biogás, puede ser deseable aproximadamente un 0,1% p de dietilentriamina.

Y en otro ejemplo, el disolvente contiene 2-metilamino-2-metil-l-propanol en una cantidad de aproximadamente un 0,8% p a aproximadamente un 5% p, de aproximadamente 1% p a aproximadamente 2,8%p, y preferiblemente en una cantidad de aproximadamente un 1,2% p a aproximadamente un 1,8% p. Cuando se experimenta aproximadamente un 12% vol de CO₂ en la entrada de un sistema de captura de CO₂ de gas de combustión, puede ser deseable aproximadamente un 1,5 % p de 2-metilamino-2-metil-l-propanol. Cuando se experimenta aproximadamente un 4% vol de CO₂ en la entrada de un sistema de captura de CO₂ de gas de combustión, puede ser deseable aproximadamente un 1,2% p de 2-metilamino-2-metil-l-propanol. Cuando se experimenta aproximadamente un 40% vol de CO₂ en la entrada de un sistema de captura de CO₂ de biogás, puede ser deseable aproximadamente un 1,8 % p de 2-metilamino-2-metil-l-propanol.

En un ejemplo adicional, el disolvente contiene tampón (por ej. carbonato potásico), en una cantidad de aproximadamente un 0,1% p a aproximadamente un 6% p, de aproximadamente un 0,2% p a aproximadamente un 3% peso, y preferiblemente en una cantidad de aproximadamente un 0,5% p a aproximadamente un 1,0% p. Cuando se experimenta aproximadamente un 12% vol de CO₂ en la entrada de un sistema de captura de CO₂ de gas de combustión, puede ser deseable aproximadamente un 0,5% p de carbonato potásico. Cuando se experimenta aproximadamente un 4% vol de CO₂ en la entrada de un sistema de captura de CO₂ de gas de combustión, puede ser deseable aproximadamente un 0,7 % p de carbonato potásico. Cuando se experimenta aproximadamente un 40% vol de CO₂ en la entrada de un sistema de captura de CO₂ de biogás, puede ser deseable aproximadamente un 0,4 % p de carbonato potásico.

Las características del disolvente tienen un importante papel en la determinación del tamaño del equipo y los requisitos energéticos del proceso. En determinadas circunstancias, se pueden tener en cuenta los siguientes factores en la elección de un disolvente:

- 5
 - Energía de regeneración: dado que las reacciones exotérmicas que se producen en el absorbedor se invierten por adición de calor en un hervidor, es deseable un disolvente con un calor de absorción bajo o más bajo;
 - Capacidad cíclica (la diferencia entre la concentración de CO₂ en el disolvente que sale del absorbedor y la que sale del hervidor): es deseable un disolvente con una elevada o superior capacidad cíclica, porque capacidades cíclicas superiores resultan en un trabajo menor del hervidor, una reducción en el consumo eléctrico de las bombas, y una posible reducción de tamaño del equipo, lo que lleva a unos costes de inversión inferiores;
- 10
 - Pérdida por evaporación: un disolvente tiene una elevada pérdida por evaporación, se requiere una sección de lavado con agua encima del absorbedor. Por tanto, es deseable un disolvente con una baja pérdida por evaporación, eliminando así la necesidad de una sección de lavado con agua;
 - Solubilidad en el agua: aminas con fracciones no polares voluminosas que muestran una solubilidad en agua limitada. Por tanto es deseable un disolvente con aminas solubles en agua;
- 15
 - Estabilidad química: es deseable un disolvente que no sea vulnerable a la degradación oxidativa. Un problema con MEA es su vulnerabilidad a la degradación oxidativa cuando se expone a un gas de escape;
 - Corrosividad: el disolvente, así como sus posibles productos de degradación, deben presentar una corrosividad limitada;
- 20
 - Formación de espuma: si no se controla, la formación de espuma puede conducir a la limpieza del gas y a una mala distribución del flujo líquido en la torre de absorción, reduciendo así su rendimiento. Por tanto, es deseable un disolvente que presente una formación de espuma mínima o nula;
 - Toxicidad e impacto medioambiental: es deseable un disolvente que presente una toxicidad y un impacto medioambiental mínimos o nulos; y
- 25
 - Emisiones de aerosoles y nitrosamina: como los aerosoles y la nitrosamina son volátiles, es deseable un disolvente que presente una producción de aerosoles y nitrosamina mínima o nula.

30 Ciertos ejemplos de disolventes presentan características relativas a los criterios antes mencionados comparables a las de otros disolventes (por ej. MEA), estándar industrial aceptado actualmente. Esas características se ilustran con los experimentos detallados más abajo, incluyendo MEA como disolvente de referencia. Determinados disolventes que se divulgan aquí tienen bajos requisitos energéticos y buena estabilidad química. En el método de uso del disolvente divulgado aquí se aprovechan las características del disolvente, con el resultado de que con este método hay un bajo consumo de energía, con un impacto medioambiental mínimo. Otros beneficios del disolvente y el método divulgado resultarán evidentes a la luz de la descripción que se detalla aquí.

35 Diversos recipientes, absorbentes o dispositivos de torre, conocidos en la técnica, pueden ser utilizados en el paso de contacto. Puede variar, por ejemplo, el tamaño y la forma. El recipiente puede tener uno o más puertos de entrada y uno o más puertos de salida. Por ejemplo, el paso de contacto puede ser llevado a cabo en una columna de absorción. En el paso de contacto, un gas como la primera composición, puede pasar a través de una composición líquida como la segunda composición. Se pueden adaptar los parámetros para conseguir un porcentaje deseado de captura de dióxido de carbono, por ejemplo, como mínimo del 70%, o como mínimo del 80%, o como mínimo del 90%> captura de dióxido de carbono. El reciclado se puede hacer retornando el disolvente a un reactor para su posterior procesamiento. En una

40 realización, tras el paso de contacto, la segunda composición, con su dióxido de carbono disuelto, es sometida a uno o más pasos de eliminación de dióxido de carbono, para formar una tercera composición que es contactada a su vez con una primera composición comprendiendo dióxido de carbono. Se pueden llevar a cabo otros pasos de procesamiento conocidos. Por ejemplo, se puede proceder a un filtrado. Como se conoce en la técnica, se pueden utilizar bombas, refrigeradores y calentadores.

45 Un paso de contacto puede ser parte de un flujo de proceso mayor con otros pasos, antes y después del paso de contacto. Por ejemplo, pueden llevarse a cabo también pasos de separación de membrana, como parte de un proceso más amplio. Por ejemplo, se pueden utilizar membranas PBI. El paso de contacto puede ser también parte de un proceso mayor en el que se eliminan componentes. En algunas realizaciones preferentes, el paso de contacto es parte de un proceso de captura de carbono. Por ejemplo, en la literatura se describe una planta IGCC y captura de carbono.

50 Como se conoce en la técnica, se pueden llevar a cabo procesos de captura precombustión y ciclos de compresión. Se puede proceder a procesamiento continuo o por lotes. El paso de contacto produce por lo menos la disolución parcial del dióxido de carbono de la primera composición en la segunda composición.

Ejemplos y experimentos

Los siguientes ejemplos ilustran métodos y realizaciones conforme con la invención.

Cribado

En determinados aspectos de la presente divulgación se utilizó un sistema de equilibrio mini-vapor-líquido ("VLE") para comprobar los disolventes de ejemplo. Este sistema mini-VLE incluyó seis (6) equipos en paralelo. Los seis equipos podían funcionar a distintas temperaturas. Se cribaron distintas combinaciones de componentes y concentraciones de disolvente a 40 C y 120 C. Estos componentes de disolvente cribados fueron 2-amino-2-metilpropanol, 2-piperazina-1-etilamina, dietilentriamina, 2-metilamino-2-metil-l-propanol, carbonato potásico, piperazina, 2-metil-piperazina, N-etil-etanolamina, y N-metil dietanolamina.

Mediciones VLE utilizando autoclave

Las mediciones de VLE demuestran la relación existente entre la presión parcial de CO₂ en la fase de vapor y la carga (es decir, concentración) de CO₂ en un disolvente a distintas temperaturas. Se describe un aparato de autoclave utilizado para realizar los tests de VLE. El autoclave incluye un recipiente de vidrio, un agitador, un sensor de pH y sensores de presión. El volumen del recipiente era de 1 litro. Antes de comenzar el experimento, la presión se redujo a -970 mbar utilizando una bomba de vacío. Se añadieron 0,5 litros de disolvente al recipiente, y se calentó para que el equilibrio pudiera determinarse a una temperatura constante del disolvente. Se determinó el VLE a varias presiones parciales y temperaturas de CO₂.

Al inicio del experimento se realizó un impulso de CO₂. Un posterior impulso fue llevado a cabo solamente si se cumplían las dos condiciones siguientes: (1) el tiempo entre dos impulsos era como mínimo de 45 minutos; y (2) el valor de la presión media de 5 minutos de datos no se desviaba en más de 1 mbar del valor medio de otros 5 minutos de puntos de datos 15 minutos antes. Esta última condición garantizaba que el posterior impulso se producía solo cuando la presión estaba estabilizada. La presión medida en el recipiente a $t = 0$ s se restó de las presiones medidas tras los impulsos de CO₂. A temperaturas superiores, la presión de vapor del disolvente (medida en un experimento aparte) se restó de las presiones medidas.

Las Figs. 4 y 6 muestran los resultados de los tests de VLE antes mencionados. La presión parcial de CO₂ en la fase de vapor aumentó con la temperatura, para una carga de CO₂ determinada en el disolvente. Los puntos de interés para un proceso de captura de CO₂ basado en un disolvente son las cargas de CO₂ observadas en condiciones de disolvente "rico" y "pobre". El disolvente "pobre" es el disolvente fresco que entra en el absorbedor e idealmente carece de CO₂. El disolvente "rico" es el disolvente que sale del absorbedor tras absorber todo el CO₂ posible. Los dos principales parámetros de un disolvente que influyen en su rendimiento de absorción son (a) la capacidad cíclica neta (es decir, la diferencia entre la carga rica y la pobre); y (b) la cinética debida a cambios en la temperatura tanto del disolvente pobre como del gas de combustión.

Como se indica en la Fig. 3, los tests del disolvente APBS se hicieron a 40 C y 120 C para determinar datos de equilibrio de vapor del disolvente APBS (es decir, carga de CO₂ (mol/l) versus la presión parcial de CO₂ (kPa)). El disolvente APBS fue cribado y optimizado en base al % vol de CO₂ en la entrada, en los gases de combustión resultantes, como carbón (12% vol CO₂)/gases de combustión de gas (4% vol CO₂) y biogás (40% vol CO₂). La carga de CO₂ en el disolvente aumentó al incrementar la presión parcial del CO₂. No obstante, la temperatura influyó en la magnitud de la carga de CO₂ versus la presión parcial de CO₂.

La Fig. 5 muestra una comparación de los datos del equilibrio vapor-líquido del disolvente divulgado aquí (APBS 12% vol CO₂) versus MEA a distintas temperaturas (es decir, 40 C y 120 C); en condiciones de absorbedor y separador. Los puntos de interés para un proceso de captura de CO₂ basado en un disolvente son las cargas de CO₂ observadas en condiciones de disolvente "rico" y "pobre". El disolvente "pobre" es el disolvente fresco que entra en el absorbedor e idealmente carece de CO₂. El disolvente "rico" es el disolvente que sale del absorbedor tras absorber todo el CO₂ posible. En una planta de carbón típica (12% vol CO₂), la presión parcial del CO₂ en la corriente de gas de escape es de aproximadamente 12 kPa. En un sistema de absorción basado en contracorriente, el disolvente rico está en contacto con este gas de combustión en la entrada, y se define como la carga rica. En general, se considera que la temperatura del disolvente rico es de 40 C. Esto produce una carga rica de 3,3 mol/l para una captura de CO₂ del 90%. La presión parcial del CO₂ no debe ser superior a 1 kPa y, por tanto, tampoco la carga pobre debe superar el valor correspondiente. En base a las mediciones de VLE, la carga pobre de disolvente APBS a una presión parcial de CO₂ de 1 kPa es de 0,74 mol/l. Este dato tiene gran importancia comercial, ya que la diferencia entre la carga rica y la pobre es la cantidad de CO₂ capturada. En los disolventes APBS esta diferencia es el doble del disolvente de referencia MEA utilizado hoy, lo que conduce a una reducción del 50% en las tasas de circulación de disolvente. Unas tasas de circulación de disolvente inferiores producen ciclos de circulación de disolvente menores, descenso de la energía global, degradación y corrosión.

Medición cinética de la reacción de CO₂ en disolvente acuoso

Con referencia a la Fig. 7, se describe un dispositivo utilizado para determinar la cinética de la reacción de CO₂ con APBS acuoso. El dispositivo incluye un reactor de agitación de celdas de vidrio, con un plano y una interfaz gas-líquido

horizontal, utilizado para obtener mediciones de tasas de absorción. El gas y el líquido se agitan por separado mediante impulsores. El sistema fue suministrado por dos depósitos (equipados con intercambiadores de calor), uno para la fase gaseosa y otro para la fase líquida.

La tasa de absorción, como función de la presión parcial del CO₂ a diversas temperaturas, utilizando el dispositivo de la Fig. 7 se representa en la siguiente Tabla 1.

Temperatura (C)	P _{CO2} (kPa)	APBS (R _{CO2} x 10 ⁶) (kmol/(m ² seg))
40	5,4	12,5
50	8,1	24,4
60	7,28	30,4

Tabla 1. Tasa de absorción como función de la presión parcial del CO₂ a varias temperaturas.

Comparación de la energía y el trabajo del hervidor para MEA y APBS/el disolvente

Para que el CO₂ sea transferido de la fase líquida a la fase gaseosa, debe haber una fuerza motriz en base a la presión parcial. El vapor proporciona esa fuerza motriz, lo que produce que la transferencia de masa de CO₂ de la fase líquida a la gaseosa aumente. Eso también lleva energía asociada, que contribuye al trabajo global del hervidor. Averiguando la cantidad de agua asociada al vapor de CO₂ puro producido (siendo esta energía en forma de agua perdida que necesita ser proporcionada por el hervidor), se puede determinar la cantidad de energía asociada a la transferencia de masa de CO₂ de la fase líquida a la fase gaseosa. La cantidad total de energía/calor requerida para transferir CO₂ de la fase líquida a la fase gaseosa viene representada por la Ecuación 8.

$$Q_t = Q_{sens} + Q_{des} + Q_{strip} \quad \text{Ecuación 8}$$

Un disolvente cargado con CO₂ en el absorbedor puede ser calentado a la temperatura del separador para la regeneración de CO₂. Una corriente de disolvente puede ser precalentada en el intercambiador de calor cruzado pobre-rico, y luego se puede aplicar calor adicional para mantener la temperatura de un disolvente en el separador (representado por la Ecuación 9).

$$Q_{sens} = \frac{\delta C_p \Delta T}{(\alpha_{rich} - \alpha_{lean}) C_{a\ min\ e}} \quad \text{Ecuación 9}$$

Son factores contribuyentes a un calor sensible el flujo de disolvente, la capacidad de calor específica de un disolvente y el aumento de la temperatura. Así, el parámetro que se puede variar es el flujo de disolvente, que depende además de la concentración del disolvente y las cargas del disolvente. Esto puede reducirse circulando menos disolvente y manteniendo la misma tasa de producción de CO₂. Esto se comprueba comparando la capacidad neta de un disolvente, que se define como la diferencia en la carga en condiciones de absorción y desorción.

El CO₂ ligado de forma reversible a un disolvente debe ser regenerado. El calor de desorción (Q_{des}) es equivalente al calor de absorción. El calor de separación se representa por la Ecuación 10.

$$Q_{strip} = \frac{P_{H_2O}^{sat}(T_{top,des}) \chi_{H_2O\ free\ basis}}{P_{CO_2}^*(T_{top,des}, \alpha_{rich})} \quad \text{Ecuación 10}$$

$\Delta H_{H_2O}^{vap}$ es el calor de vaporización del agua y $P_{CO_2}^*$ es la presión parcial de CO₂ en equilibrio con la solución rica en el fondo del absorbedor.

La siguiente Tabla 2 muestra una comparación del trabajo del hervidor en una planta de captura de CO₂ típica, basada en disolvente MEA 5 M y APBS 12% vol de CO₂. El requisito total de calor en términos de trabajo del hervidor fue de 2,3 GJ/ton de CO₂ para el disolvente APBS, lo que es aproximadamente un 30,5% inferior al de MEA (es decir, 3,31 GJ/ton de CO₂).

Consumo de calor		APBS 12% vol	MEA 5M
Q _{sens}	kJ/kg CO ₂	140	517
Q _{des}		1539	1864

Qstrip		555	924,5
QT	GJ/ton CO ₂	2,3	3,31

Tabla 2. Comparación del rendimiento del hervidor en una planta de captura de CO₂ típica basada en disolvente MEA 5 M y APBS 12% vol.

TEST DE PLANTA PILOTO - PILOTO DE CAPTURA DE CO₂ E.ON - PAÍSES BAJOS (6 TONELADAS DÍA DE CAPTURA DE CO₂)

- 5 La campaña de tests de disolvente APBS > 12% vol se realizó en la planta de captura de CO₂ E.ON, en Maasvlakte, Países Bajos. La planta de captura de CO₂ recibe el gas de combustión de la unidad 2 de la central eléctrica de carbón E.ON. La planta de captura puede capturar 1210 Nm³/h de gas de combustión. Se muestra una representación esquemática de la planta de captura en la Fig. 8. La siguiente Tabla 3 es la leyenda de los esquemas de la Fig. 3, y la Tabla 4 presenta los principales parámetros de las columnas de la planta E.ON de captura de CO₂.

C-01	Depurador SO ₂	E-01	Hervidor	P-01	Bomba de disolvente pobre
C-02	Absorbente	E-02	Condensador	P-02	Bomba de disolvente rico
C-03	Separador	E-03	HX pobre-rico	P-03	Bomba de condensado
F-01	Unidad de filtro	E-04	Refrigerador de disolvente pobre	P-04	Bomba de depurador
V-01	Tambor de condensado	E-05	Refrigerador de sección de lavado	P-05	Bomba de sección de lavado
		E-06	Refrigerador de depurador	K-01	Ventilador de gas de combustión

10 Tabla 3. Leyenda de la Fig. 8 esquemas de la planta de captura de CO₂.

	Depurador SO ₂	Absorbente	Separador
Altura de empacado (m)	3 (1 lecho)	8 (4x2 m)	8 (2x4 m)
Diámetro (m)	0,7	0,65	0,45
Sección de lavado (m)		2	1,1
Empacado	IMTP 50	IMTP 50	IMTP 50
Desempañador	-	Malla York 172	Malla York 172

Tabla 4. Principales parámetros de las columnas de la planta de captura E.ON.

Degradación de y corrosión causada por el disolvente APBS

- 15 La degradación del disolvente se produce con frecuencia térmicamente o debido a la oxidación en el gas de combustión. El contenido de oxígeno del gas de combustión de una planta de energía de carbón típica es de aproximadamente 6% a aproximadamente 7% en volumen. La degradación térmica del disolvente ocurre típicamente en zonas calientes como es el separador. No obstante, la extensión de la degradación térmica es menor que la de la degradación oxidativa. La degradación del disolvente origina una pérdida de concentración del componente activo, la corrosión del equipo por los productos de degradación formados y emisiones de amoniaco.

- 20 La degradación se puede observar visualmente como se muestra en la Fig. 9, que contiene imágenes de MEA y el disolvente APBS a lo largo de la duración de una campaña de 1000 horas de funcionamiento. El color de la solución de MEA degradada es casi negro, mientras que el color de APBS degradado parece mantenerse en gran medida sin cambios desde el inicio de la campaña de test hasta el final. Esto indica que APBS tiene una mayor resistencia a la degradación que MEA. También, el disolvente APBS muestra una tendencia cero a la formación de espuma, y una elevada resistividad al SO₂ en el gas de combustión.

- 25 Como se ha mencionado más arriba, la degradación del disolvente conduce a la corrosión del equipo de los sistemas de captura de CO₂. Típicamente, la mayoría del equipo que está en contacto con el disolvente es de acero inoxidable.

Así, en base a la cantidad de metales, tales como Fe, Cr, Ni, y Mn, disueltos en el disolvente, es posible calcular la corrosión interna de la planta. La Fig. 4 muestra el contenido de metal de APBS y MEA durante la campaña de la planta piloto. El contenido de metal de APBS se mantuvo por debajo de 1 mg/l, incluso después de 1000 horas de funcionamiento. En comparación, durante una campaña previa con MEA en la misma planta piloto, el contenido de metal de MEA fue de aproximadamente 80 mg/l a las 600 horas de funcionamiento. Puesto que el contenido de metal de un disolvente está correlacionado con la cantidad de corrosión del equipo causada por el disolvente, esta comparación entre APBS y MEA demuestra que APBS causa menos corrosión del equipo que MEA (los expertos en la técnica saben que este se degrada rápidamente provocando fuerte corrosión).

El amoníaco (NH_3) es un producto de degradación de los disolventes de captura de CO_2 . Como el amoníaco es volátil, solo puede ser emitido a la atmósfera en pequeñas cantidades con gas de combustión sin CO_2 . En consecuencia, es esencial la monitorización y minimización de los niveles de emisión de amoníaco. La Fig. 5 ilustra los niveles de emisión de amoníaco medidos de MEA y APBS durante la campaña piloto en la planta E.ON de captura de CO_2 . Durante la mayor parte de la campaña, los niveles de emisión de amoníaco del disolvente APBS fueron inferiores a 10 mg/Nm^3 . Esto contrasta marcadamente con los niveles de emisión del disolvente MEA, que oscilaron de aproximadamente 10 mg/Nm^3 a aproximadamente 80 mg/Nm^3 . Por consiguiente, APBS es un disolvente más seguro que MEA respecto a la producción y emisión de amoníaco debido a la degradación.

Aerosol del disolvente APBS utilizando impactador y borboteadores

La caja de aerosol se instaló en un punto de muestreo por encima de la sección de lavado de agua de la planta piloto. A partir de los tests preliminares se decidió aumentar la temperatura de la caja de aerosol $1,5 \text{ C}$ por encima de la temperatura monitorizada en la torre de absorción y en el punto de la medición. Se tarda algún tiempo para que se estabilicen las condiciones de la planta piloto dado que la temperatura interna de la caja de aerosol va muy rápidamente para acondicionar al impactador de cascada Anderson. La duración de la primera medición fue de 63 min. La segunda medición tuvo una duración casi igual (66 min). Al final de los 66 min, se continuó con el muestreo del borboteador. En la primera medición, la temperatura en el punto de la muestra varió entre $39,94$ y $41,05 \text{ C}$, mientras que la temperatura en la caja de medición de aerosol varía entre $40,8$ y $42,2 \text{ C}$. En la segunda medición de la temperatura en el punto de la muestra varía entre $39,7$ y $41,4 \text{ C}$ y la temperatura de la caja de aerosol entre $40,7$ y $42,2 \text{ C}$. Las muestras del aerosol fueron tomadas del flujo de $28,3 \text{ l/min}$ a través de las etapas del impactador, y recogidas añadiendo 5 ml de agua en viales con cada uno de los papeles de filtro. Tras agitar los viales, los 8 volúmenes de líquido se añaden para su posterior análisis por LC-MS.

La Tabla 10 muestra los resultados de los componentes poliamina del disolvente, y el alcohol obstaculizante de grupos amino de las gotas del impactador (aerosol) y los borboteadores (vapor). Según los resultados del experimento 1, la mayoría de las aminas provienen del impactador. La cantidad absoluta de 2-piperazina-l-etilamina es la esperada. Además, la proporción entre 2-amino-2-metilpropanol y 2-piperazina-l-etilamina es la esperada. Los resultados de los experimentos 2 indican que hay una mayor cantidad de aminas en los borboteadores que en el impactador. Esto se debe al hecho de que la segunda hora de muestreo incluyó tanto los aerosoles como las emisiones basadas en vapor. Así, la mayor parte de la contribución en los borboteadores es debida al componente aerosol.

La concentración de aminas en las gotas recogidas por el impactador es de aproximadamente $3\% \text{ p}$. Por tanto, la mayoría del contenido de las gotas es agua. Esto es muy bajo en comparación con los aerosoles MEA, cuya concentración en las gotas es superior al $50\% \text{ p}$ según experimentos realizados en la planta piloto utilizando un método similar.

Exp.	Exposición	Instrumento	2-amino-2-metilpropanol (mg/Nm^3)	2-piperazina-l-etilamina (mg/Nm^3)
1	63 min gotas de aerosol	Impactador	16,4	5,6
	63 min vapor	Borboteador	<3	<3
	Total		19,4 (max)	8,6 (max)
2	66 min aerosol	Impactador	8,5	2,5

	66 min vapor +60 min gotas de aerosol y vapor	Borboteadores	10	11
	Total		18,5	13,5
			MEA (mg/Nm ³)	
3	Aerosol	Impactador	1580	
	Vapor	Borboteador	6,8	
	Total		1587	

Tabla 5. Resistencia de APBS comparado con MEA respecto a emisiones de aerosol del disolvente.

La caja de aerosol separa las partículas a una de ocho fases, con una distribución de partículas de 0,43 mm a 11 mm. La fase 1 contiene las partículas mayores, la fase 8 contiene las menores. En la primera medición, la mayoría de las partículas de aerosol se recogieron en las tres fases superiores, con un máximo próximo a de 5,8 mm a 9 mm. En la segunda medición, la mayoría de las partículas de aerosol se recogieron en las cuatro fases superiores, con un máximo próximo a de 4,7 mm a 5,8 mm. El peso total recogido de todas las fases fue 421 mg y 690 mg para el primer y el segundo experimento, respectivamente. La concentración de aerosol correspondiente fue de 271 mg/Nm³ y 423 mg/Nm³ en la primera y la segunda medición, respectivamente. La distribución de tamaño de las partículas de aerosol en las ocho fases se muestra en la Fig. 6. Globalmente, esto demuestra que APBS es más resistente a la producción/formación de aerosol que MEA.

Emisiones de nitrosamina del disolvente APBS utilizando impactador y borboteadores

Se sabe que las nitrosaminas son cancerígenas. No obstante, las nitrosaminas están también presentes en el entorno. Por tanto, es importante cuantificar la cantidad de nitrosaminas acumuladas en el disolvente y emitidas a la atmósfera. Básicamente, las aminas secundarias forman nitrosaminas al reaccionar con el NO₃ acumulado en el disolvente desde el gas de combustión. Sin embargo, es una tarea muy tediosa enumerar todas las nitrosaminas específicas. Por tanto, se nombran solamente las nitrosaminas totales en forma del grupo funcional "NNO". Tabla 8, el contenido de nitrosamina del primer borboteador fue inferior al umbral medido, o sea <15 ug/kg, el contenido del segundo borboteador es 15 ug/kg. Un total de <15 ug/kg * 0,1 kg + 15 ug/kg*0,1 kg es menos de 3 ug de nitrosaminas totales en los 66+60 min de duración del experimento. La concentración de nitrosamina resultante en la fase de vapor en la localización de la muestra es de <4,4 ug/Nm³.

Exp	Exposición	Instrumento	Nitrosamina total (ug/Nm ³)
1	66 min aerosol	Impactador	-
	66 min vapor + 60 min gotas de aerosol y vapor	Primer borboteador	<2,2
	66 min vapor + 60 min gotas de aerosol y vapor	Segundo borboteador	2,2

Tabla 6. Contenido de nitrosaminas en muestras de dos borboteadores colocados en serie.

PRUEBAS PILOTO - US-DOE'S NATIONAL CARBON CAPTURE CENTER (NCCC) – 4% VOL CO₂ GAS DE COMBUSTIÓN

La campaña de test del disolvente APBS 4% vol se realizó en la planta piloto de captura de CO₂ US-DOE's NCCC, en la Southern Company, en Alabama. El disolvente APBS fue desarrollado específicamente para capturar 3-6% vol de CO₂ de las emisiones de gas de combustión de generaciones de energía basadas en gas.

TEST DE APBS: Planta piloto de captura de CO₂ 4% VOL CO₂ NCCC

El test de APBS se llevó a cabo de marzo de 2014 a abril de 2014, y de febrero de 2015 a marzo de 2015, en un test paramétrico detallado y estado de utilización basal del disolvente actual MEA. La siguiente Tabla 7 detalla un resumen de los datos tomados del test piloto de NCCC. Todo el test implicó las siguientes condiciones:

- (1) Disolvente APBS;
- (2) Flujo de agua de lavado = 10.000 lb/hr;
- (3) Temperatura del gas a la salida de la sección de agua de lavado = 110 F;
- (4) Tres fases de empacado (J 19 fue empacado con 2 lechos);
- (5) Sin refrigeración interfase; y
- (6) Vapor a 35 psi y 268 F (entalpía = 927 Btu/lb).

N°	Serie	Sep	Gas	Liqui	L/G,	CO ₂	CO ₂	Vapor	Vapor	Energía
•	Fecha	P,	Flujo,	(1	p/p	ef.,	Abs.,	, lb/hr	/	Btu/lb
		psig	lb/hr	Flujo,		%	lb/hr		CO ₂ ,	CO ₂
				lb/hr					lb/lb	
J3	5/1/2014	9,8	8,000	5,200	0,65	85,5	439,8	718,9	1,63	1.529,9
J4	5/1/2014	10,3	8,000	6,000	0,75	88,9	496,0	754,2	1,52	1.419,5
J5	5/1/2014	10,0	8,000	6,800	0,85	88,9	458,9	721,3	1,57	1.469,3
J6	5/2/2014	12,8	8,000	5,200	0,65	91,4	468,2	713,2	1,52	1.414,3
J7	5/3/2014	18,3	8,000	5,200	0,65	90,9	466,2	743,6	1,59	1.472,1
J8	5/5/2014	23,1	8,000	5,200	0,65	89,3	458,4	743,2	1,62	1.488,1
J9	5/7/2014	11,7	8,000	6,000	0,75	90,5	464,5	719,5	1,55	1.442,8
J10	5/8/2014	11,7	8,000	6,000	0,75	89,0	457,3	727,1	1,59	1.480,1
J11	5/8/2014	11,7	8,000	6,000	0,75	90,7	464,9	729,3	1,57	1.460,1
J12	5/10/2014	14,7	8,000	6,000	0,75	90,7	463,2	671,9	1,45	1.346,8
J13	5/11/2014	14,9	8,000	6,000	0,75	90,5	464,9	670,1	1,44	1.337,1
J14	5/12/2014	14,7	8,000	6,000	0,75	91,9	470,7	696,2	1,48	1.372,1
J15	5/13/2014	14,7	8,000	6,000	0,75	92,5	475,6	682,3	1,43	1.330,9
J16	5/13/2014	22,6	8,000	6,000	0,75	89,5	458,6	716,6	1,56	1.437,7
J19	5/15/2014	22,6	8,000	6,000	0,75	90,4	463,6	763,8	1,64	1.515,1

Tabla 7. Resumen de los datos PSTU en NCCC (todas las series con CO₂ 4,3% húmedo).

Efecto de la relación L/G

La presión del separador se mantuvo constante a 10 psig para las series J3 a J5. La energía de regeneración pasa por una mínima en L/G = 0,75 p/p (o flujo de líquido de 6.000 lb/hr para 8.000 lb/hr de flujo de gas). La "curva suave" mínima fue en la relación L/G de aproximadamente 0,76 (p/p) y aproximadamente 1.416 Btu/lb. La siguiente Tabla 8 detalla los datos representados en la Fig. 7.

N°	Serie	Sep.	Gas	Liqui	L/G	CO ₂	CO ₂	Vapor	Vap	Energ
----	-------	------	-----	-------	-----	-----------------	-----------------	-------	-----	-------

•	Fecha	P, psig	Flujo, lb/hr	(1 Flujo, lb/hr	p/p	ef., %	Abs., lb/hr	, lb/hr	m/ CO ₂ , lb/lb	Btu/lb CO ₂
J3	5/1/2014	9,8	8.000	5.200	0,6 5	85,5	439,8	718,9	1,63	1.529. 9
J4	5/1/2014	10,3	8.000	6.000	0,7 5	88,9	496,0	754,2	1,52	1.419. 5
J5	5/1/2014	10,0	8.000	6.800	0,85	88,9	458,9	721,3	1,57	1.469. 3

Tabla 8. Datos representados en la Fig. 7.

Efecto de la presión del separador

El efecto de la presión del separador sobre la eficiencia de regeneración se muestra en la Fig. 8. La relación L/G se mantuvo constante a 0,75 p/p. La energía de regeneración pasa por un mínimo justo con una presión de separador de aproximadamente 15 psig. La "curva suave" mínima es con una presión de separador de aproximadamente 14 psig y 1,325 Btu/lb de CO₂. La siguiente Tabla 9 detalla los datos representados en la Fig. 8.

Nº	Serie Fecha	Sep. P, psig	Gas Flujo, lb/hr	Liqui (1 Flujo, lb/hr	L/G p/p	CO ₂ 2 ef., %	CO ₂ Abs., lb/hr	Vap m, lb/hr	Vapor / CO ₂ , lb/lb	Energ Btu/lb CO ₂
J9	5/7/2014	11,7	8.000	6.000	0,7 5	90. 5	464,5	719,5	1,55	1.442. 8
J15	5/13/2014	14,7	8.000	6.000	0,7 5	92. 5	475,6	682,3	1,43	1.330. 9
J19	5/15/2014	22,6	8.000	6.000	0,7 5	90. 4	463,6	763,8	1,64	1.515. 1

Tabla 9. Datos representados en la Fig. 8.

Relación L/G óptima y presión del separador

La eficiencia de absorción de CO₂ en la Serie J15 (ilustrada en la Tabla 8) fue de 92,5%, que tuvo la energía de regeneración mínima. Esto demuestra que la energía de regeneración en las condiciones de la Serie J15, pero para una eficiencia de eliminación de CO₂ del 90%>, habría sido de aproximadamente 1.290 Btu/lb de CO₂ (o 3,0 GJ/ton de CO₂). Según los gráficos de las Figs. 7 y 8, hubo que alcanzar un valor mínimo global inferior a 1.250 Btu/lb (2,9 GJ/ton de CO₂) para alcanzar un 90% de captura de CO₂ en NCCC con G = 8.000 lb/hr, una relación L/G de 0,76 (o L = 6.080 lb/hr), y una presión de separador de 14,5 psig.

Efecto de inter-refrigeración

Las series J16 y J17 se llevaron a cabo en las mismas condiciones, excepto la serie J17 con inter-refrigeración. La energía de regeneración se redujo solo ligeramente (menos del 0,3%>) a 1.434,4 Btu/lb de CO₂ con el uso de inter-refrigeración, lo que sugiere que la inter-refrigeración puede no ser efectiva en la reducción de la energía de regeneración en gas de combustión CO₂ 4% vol>.

Efecto del número de lechos empacados

Las series J16 y J17 se llevaron a cabo en las mismas condiciones, excepto la serie J19 que fue realizada con 2 lechos. La energía de regeneración aumentó a 1.515,1 Btu/lb de CO₂ con el uso de 2 lechos, pero la eficiencia de eliminación de CO₂ fue ligeramente superior a 90,4% (contra un 89,5% en la serie J16). Esto muestra que el disolvente APBS de la

presente divulgación fue capaz de eliminar 90%[>] CO₂ con dos lechos empacados (de 6 metros o 20' de empacado en PSTU) con aproximadamente un 5% más de energía de regeneración, comparado con la requerida con 3 lechos.

Consumo de energía mínimo esperado

La energía de regeneración proyectada para una captura del 90% de CO₂ (1.290 Btu/lb de CO₂ o 3,0 GJ/ton de CO₂) utilizando el disolvente de la presente divulgación es del 35% al 40%[>] inferior a los valores reportados con MEA para gas de combustión de calderas a gas. No obstante, este no es el menor valor que puede conseguirse para el disolvente APBS. El PSTU fue diseñado para funcionar utilizando MEA al 30%, con flexibilidad para admitir otros disolventes, pero el intercambiador de calor pobre/rico de NCCC no estaba diseñado para la superior viscosidad del disolvente APBS, en comparación con MEA al 30%. Por tanto, las temperaturas de aproximación medidas durante el test del disolvente APBS fueron superiores a las de MEA, dando lugar a una recuperación de calor menor a la óptima.

Simulaciones con g-PROMs han predicho que con un intercambiador de calor pobre/rico óptimo y un diseño de separador avanzado, la energía de regeneración mínima de 1.200 Btu/lb de CO₂ (2,8 GJ/ton de CO₂) puede alcanzarse para una eliminación de CO₂ del 90% en las siguientes condiciones:

- (1) Gas de combustión con 4,3% vol de CO₂ y 16% vol de O₂ (G = 8.000 lb/hr en PSTU);
- (2) Velocidad del gas del absorbedor = 9 ft/seg (diámetro del absorbedor PS = 2', Área = 3,142 ft²);
- (3) Relación L/G de 0,76 p/p (o L = 6.080 lb/hr en PSTU); y
- (4) Presión del separador = 14,5 psig.

Efecto del oxígeno: Emisiones de amoníaco (16% vol de O₂)

La Tabla 10 ilustra las emisiones de amoníaco (NH₃) medidas en la corriente de vapor en la salida del agua de lavado en el PSTU en NCCC para un gas de combustión con 4,3% vol de CO₂ y 16% vol de O₂ (simulando una caldera de gas natural). Como puede extrapolarse, las emisiones de amoníaco medias fueron de 3,22 ppm. Las emisiones de NH₃ medidas en PSTU tratando un gas de combustión con 11,4% vol de CO₂ y 8% vol de O₂ (de la caldera de carbón) con MEA como disolvente fueron de 53,7 ppm. Esto es casi 17 veces mayor que la media del disolvente APBS (3,22 ppm), que se midió con casi dos veces la cantidad de O₂ en el gas de combustión.

Salida de agua de lavado	Vapor 1	Vapor 2	Vapor 3
Emisiones de NH ₃ , ppm	2,84	3,07	3,75

Tabla 10. Emisiones de amoníaco con disolvente APBS (4,3% vol de CO₂, 16% vol de O₂.)

Concentraciones de metales disueltos

Durante los tests, se tomaron muestras de disolvente fresco al inicio de las series del test, y del disolvente gastado al final de las series de test. Se realizaron tests similares para series de MEA en 2013. Una comparación de los resultados de los tests del disolvente APBS y MEA se presenta en la Tabla 11.

Metal	MEA fresco	APBS fresco	MEA ^b rico	APBS ^b rico	Límite RCRA
Arsénico	< 12	53,2	219	114	5.000
Bario	< 12	<10	265	11,8	100.000
Cadmio	< 12	<5	< 10	<5	1.000
Cromo	< 12	42,2	45.090	2.120	5.000
Selenio	44,1	41,8	1.950	660	1.000

Tabla 11. Concentraciones de metal en disolventes antes y después de las series de test (ppb p).

Como puede verse, el nivel de cromo en MEA fue más de 22 veces el del disolvente APBS, tras dos meses de tests. Esto indica que MEA es mucho más corrosivo que el disolvente APBS.

NCCC ha llegado a la conclusión de que la fuente principal de selenio puede ser el gas de combustión. El gas de combustión de entrada con los tests del disolvente APBS no fue muestreado respecto a selenio u otros metales. No

obstante, dado que el carbón utilizado en la planta de energía Gaston procedía de la misma fuente, el nivel de metales en el gas de combustión no cambiaría significativamente de los tests de MEA en 2013 a los de APBS en 2014. El nivel de selenio es tres veces mayor en la muestra de MEA al final de las series, y ese nivel (1.950 ppb p) es casi el doble del límite RCRA de 1.000 mg/l (que es lo mismo que ppb p en un líquido con una gravedad específica de 1,0).

5 Pureza de CO₂

Se analizó la corriente de CO₂ después del condensador y se comprobó que era consistentemente superior a 97% vol en CO₂ con aproximadamente 2,5% vol de vapor de agua y 210 ppm de N₂.

Test de emisiones de APBS

10 Se llevó a cabo un análisis de aminas y productos de degradación en el gas de salida del lavado con agua. Los resultados se resumen a continuación en las Tablas 12 y 13.

Identificación de la serie	CCS-WTO-7	CCS-WTO-9	CCS-WTO-10
Compuestos analizados	Todos los valores son en ppm p		
Suma de nitrosaminas en tubo Thermosorb N,	0,0	0,0	0,0
Suma de aminas en tubo de sorbente SKC 226-30-18	2,62	9,75	2,60
Suma de aldehídos en tubo de sorbente SKC 226-119	1,46	1,70	1,48
Hidrocarburos totales en tubo de sorbente SKC226-01 (como C6H6)	1,95	3,15	3,13

Tabla 12. Análisis del vapor no condensado en la salida de la torre de lavado (mayo de 2015).

Identificación de la serie	CCS-WTO-7	CCS-WTO-9	CCS-WTO-10
Perfil de aldehído en el tubo de sorbente SKC 226-119 (rotámetro n°1); Límite de detección 0,5 µg			
Acetaldehído, total µg	22,7	36,3	1,23
Acroleína, total µg	BDL	BDL	
Butiraldehído, total µg	3,46	12,1	0,482
Formaldehído, total µg	1,08	1,11	0,974
Glutaraldehído, total µg	BDL	BDL	
Isovaleraldehído, total µg	BDL	BDL	
Hidrocarburos totales en el tubo de sorbente SKC 226-01 (rotámetro n°4); Límite de detección 1,0 µg			
Hidrocarburos totales como hexano, total µg	52,5	88,7	81,7
Perfil de aminas en el tubo de sorbente SKC 226-30-18 (rotámetro n°5); Límite de detección 1,0 µg			
Alilamina, total µg	BDL	BDL	
Butilamina, total µg	BDL	BDL	
Dibutilamina, total µg	BDL	BDL	
Dietanolamina, total µg	BDL	BDL	
Dietilentriamina, total µg	BDL	BDL	
Dimetilamina, total µg	BDL	BDL	

Etanolamina, total µg	31,5	125	31,4
Etilamina, total µg	BDL	1,78	BDL
Etilendiamina, total µg	BDL	1,45	BDL
Isopropilamina, total µg	BDL	BDL	
Metilamina, total µg	3,68	2,85	1,16

Tabla 13. Detalles de compuestos analizados por datos en la Tabla 11 (mayo de 2015).

Test de nitrosaminas en APBS

Se realizó un test detallado de nitrosamina en el disolvente APBS. En las tres muestras estudiadas (CCS-WTO-7, CCS-WTO-8 y CCS-WTO-10), los valores de N-nitroso-dietanolamina y una serie de nitrosaminas se mantuvieron por debajo de los límites de detección de los dos métodos utilizados. Los resultados se resumen a continuación en las Tablas 14 y 15.

ID de muestra	Límite de detección (ug/tubo)	Concentración (ug/tubo)
CCS-WTO-7, -9 y-10	0,04	<0,04

Tabla 14. Test de N-nitroso-dietanolamina por el Método OSHA 31-Modificado (abril de 2015).

ID de muestra	Analito	Límite de detección (ug/tubo)	(ug/tubo)
CCS-WTO-7, -9 y-10	N-nitroso-dimetilamina	0,02	<0,02
CCS-WTO-7, -9 y-10	N-nitroso-metil-etilamina	0,02	<0,02
CCS-WTO-7, -9 y-10	N-nitroso-dietilamina	0,02	<0,02
CCS-WTO-7, -9 y-10	N-nitroso-di-n-propilamina	0,02	<0,02
CCS-WTO-7, -9 y-10	N-Nitroso di-n-butilamina	0,02	<0,02
CCS-WTO-7, -9 y-10	N-nitroso-piperidina	0,02	<0,02
CCS-WTO-7, -9 y-10	N-nitroso-pirrolidina	0,02	<0,02
CCS-WTO-7, -9 y-10	N-nitroso-morfolina	0,02	<0,02

Tabla 15. Resultados de nitrosaminas por NIOSH 2522-Modificado (abril de 2015).

TEST - PLANTA PILOTO DE CAPTURA DE CO₂ MEJORA DE BIOGAS MT BIOMETANO - BIOGAS 40% VOL DE CO₂

- 10 Se llevó a cabo una campaña de tests de disolvente APBS 40% vol en la planta piloto de captura de CO₂ mejora de biogás MT Biometano en Zeven, Alemania. El disolvente APBS fue desarrollado específicamente para capturar un 40% vol de CO₂ del biogás. La planta MT Biometano tiene una capacidad de mejora del biogás de 200 a 225 Nm³/hr. Se utilizan residuos agrícolas para producir biogás usando un digestor. El calor requerido para la regeneración del disolvente fue proporcionado por agua caliente.

15 *Test de APBS: Planta piloto de captura de 40 % vol de CO₂*

El test de APBS se realizó de julio de 2014 a junio de 2015, con un test paramétrico detallado y basal con un disolvente aMDEA. Tras usar en la planta APBS, el CO₂ liberado por el máximo de la parte superior fue insignificante. La corriente rica en metano que sale de la parte superior del absorbedor debe contener 2% mol de CO₂, por lo que todo el test de optimización se realizó para cumplir este requisito.

20 *Capacidad de carga neta*

Se ha observado que el disolvente APBS tiene una capacidad de carga neta de CO₂ 1,5 veces superior a aMDEA. La Fig. 15 ilustra los resultados de una comparación de capacidad de aMDEA y APBS. Como se puede ver fácilmente, APBS tiene una capacidad de CO₂ superior a aMDEA. Una capacidad de CO₂ superior de un disolvente conduce a un descenso en la tasa de circulación del disolvente, y por tanto a una reducción del tamaño del equipo requerido.

5 *Recuperación del metano del biogás*

La Fig. 9 ilustra la recuperación del metano utilizando disolvente APBS. Como el APBS es inerte con el metano, la recuperación del biogás es > 99,9%.

Formación de espuma

- 10 Uno de los principales problemas operativos con aMDEA fue la formación de espuma una vez a la semana, lo que provocaba un paro indebido de las operaciones de la planta y la pérdida del procesamiento de biogás, y por tanto de ingresos. Por el contrario, el uso de APBS no produjo espuma en el absorbedor.

Energía

La Fig. 17 ilustra el rendimiento de energía térmica y eléctrica de APBS. La energía térmica media de APBS es de aproximadamente 0,55 kWh/Nm³ de biogás crudo. La energía eléctrica fue de 0,1 kWh/Nm³ de biogás crudo.

15 *Sustancias químicas de reposición*

- A lo largo del tiempo, debido a la presión de vapor y la degradación, comienza a disminuir el rendimiento de aMDEA. Por tanto, se requiere una reposición sistemática de sustancias químicas para conseguir el rendimiento requerido utilizando aMDEA. En el caso de APBS, se ha observado que no se requiere la reposición de sustancias químicas. La Fig. 18 muestra una comparación de las sustancias químicas de reposición requeridas por aMDEA y APBS para las operaciones en curso.
- 20

Test de la planta piloto de captura de CO₂ mejora de biogás de MT Biometano

- El uso de APBS produce un ahorro en energía térmica y eléctrica de hasta aproximadamente un 20% y hasta aproximadamente un 40%, respectivamente. Dado que APBS no produjo ninguna aparición de espuma, APBS puede aumentar la productividad en el procesamiento de biogás. Debido a la superior vida del disolvente y el muy bajo índice de corrosión, la inversión global a lo largo de la vida de la planta puede reducirse utilizando APBS.
- 25

REVINDICACIONES

1. Un disolvente acuoso comprendiendo:
un alcohol obstaculizante de grupos amina con una presión de vapor inferior a 0,1 kPa a 25°C, donde el alcohol obstaculizante de grupos amina es 2-metilamino-2-metil-l-propanol y 2-amino-2-metilpropanol juntos, donde:
- 5 2-metilamino-2-metil-l-propanol está presente de 0,8% a 5% del disolvente en peso;
2-amino-2-metilpropanol está presente de un 10% a un 32% del disolvente en peso;
una poliamina con una presión de vapor inferior a 0,009 kPa a 25°C, donde la poliamina es 2-piperazina-l-etilamina y dietilentriamina juntas, donde:
2-piperazina-l-etilamina está presente en de un 10% a un 35% del disolvente en peso;
- 10 dietilentriamina está presente en de 0,1% a un 4% del disolvente en peso; un tampón de carbonato potásico, donde el disolvente tiene una presión de vapor inferior a 1,85 kPa a 25 C.
- 2.El disolvente acuoso de la reivindicación 1, donde el tampón de carbonato potásico crea un pH seleccionado entre el grupo compuesto por aproximadamente 7,8 o más, aproximadamente 8,5 o más, y aproximadamente 9 o más.
- 3.El disolvente acuoso de la reivindicación 1, donde el disolvente comprende además una sal de carbonato seleccionada del grupo formado por carbonato sódico, carbonato cálcico, carbonato amónico, carbonato magnésico y una combinación de ellos.
- 15 4.El disolvente acuoso de la reivindicación 1, donde un % de p de dietilentriamina en el disolvente es de 0,1% de p a 0,35% de p; opcionalmente, el % de p de dietilentriamina en el disolvente es de 0,2% de p a 0,35 % de p.
- 5.El disolvente acuoso de la reivindicación 1, donde un % de p de 2-metilamino-2-metil-l-propanol en el disolvente es de 1,2% de p a 1,8% de p.
- 20 6.El disolvente acuoso de la reivindicación 1, donde un % de p de tampón en el disolvente es de 0,1% de p a 6% p; opcionalmente, donde el % de p de tampón en el disolvente es de 0,5% de p a 1,0% de p.
- 7.Un método comprendiendo: el contacto de al menos una primera composición comprendiendo dióxido de carbono, con al menos una segunda composición, para disolver al menos parcialmente el dióxido de carbono de la primera composición en la segunda composición, donde la segunda composición es acuosa y comprende:
- 25 un alcohol obstaculizante de grupos amina con una presión de vapor inferior a 0,1 kPa a 25°C, donde el alcohol obstaculizante de grupos amina es 2-metilamino-2-metil-l-propanol y 2-amino-2-metilpropanol juntos, donde:
2-metilamino-2-metil-l-propanol está presente de 0,8% a 5% del disolvente en peso;
2-amino-2-metilpropanol está presente de un 10% a un 32% del disolvente en peso;
- 30 una poliamina con una presión de vapor inferior a 0,009 kPa a 25°C, donde la poliamina es 2-piperazina-l-etilamina y dietilentriamina juntas, donde:
2-piperazina-l-etilamina está presente en de 10% a 35% del disolvente por peso;
dietilentriamina de 0,1% a 4% del disolvente por peso; un tampón de carbonato potásico, donde el disolvente tiene una presión de vapor inferior a 1,85 kPa a 25 C.
- 35 8.El método de la reivindicación 7, donde:
i.la primera composición comprende un gas de combustión; o,
ii. la primera composición comprende residuos de un proceso de combustión seleccionado del grupo compuesto por: un proceso de combustión de una planta de energía de carbón, un proceso de combustión de una caldera de gas y petróleo, un proceso de combustión de una planta de energía de ciclo combinado, un proceso de combustión de gasificación de carbón, y un proceso de combustión de una planta de biogás e hidrógeno; y el proceso se utiliza para extraer un compuesto conteniendo carbono en un proceso de captura de carbono post combustión.
- 40

VLE de disolvente APBS

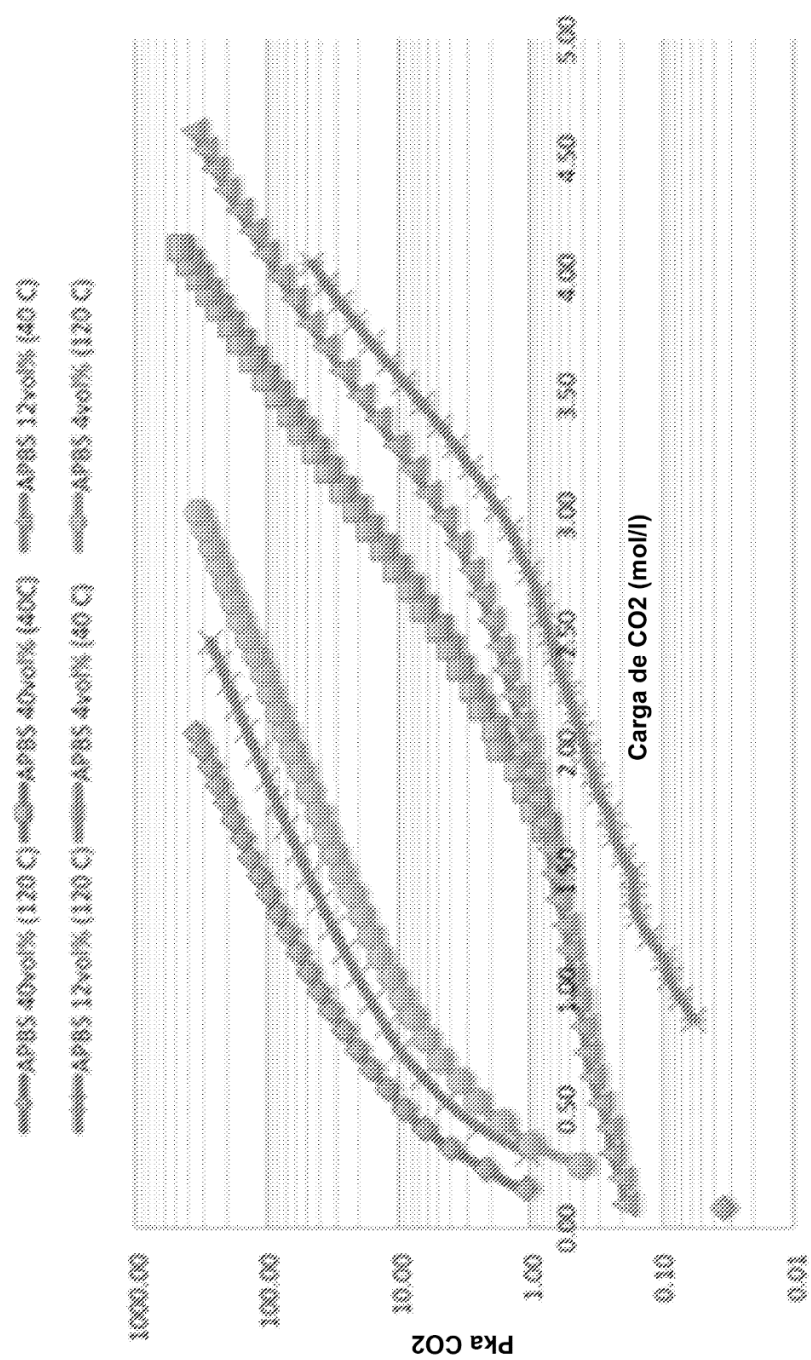


Figura 1

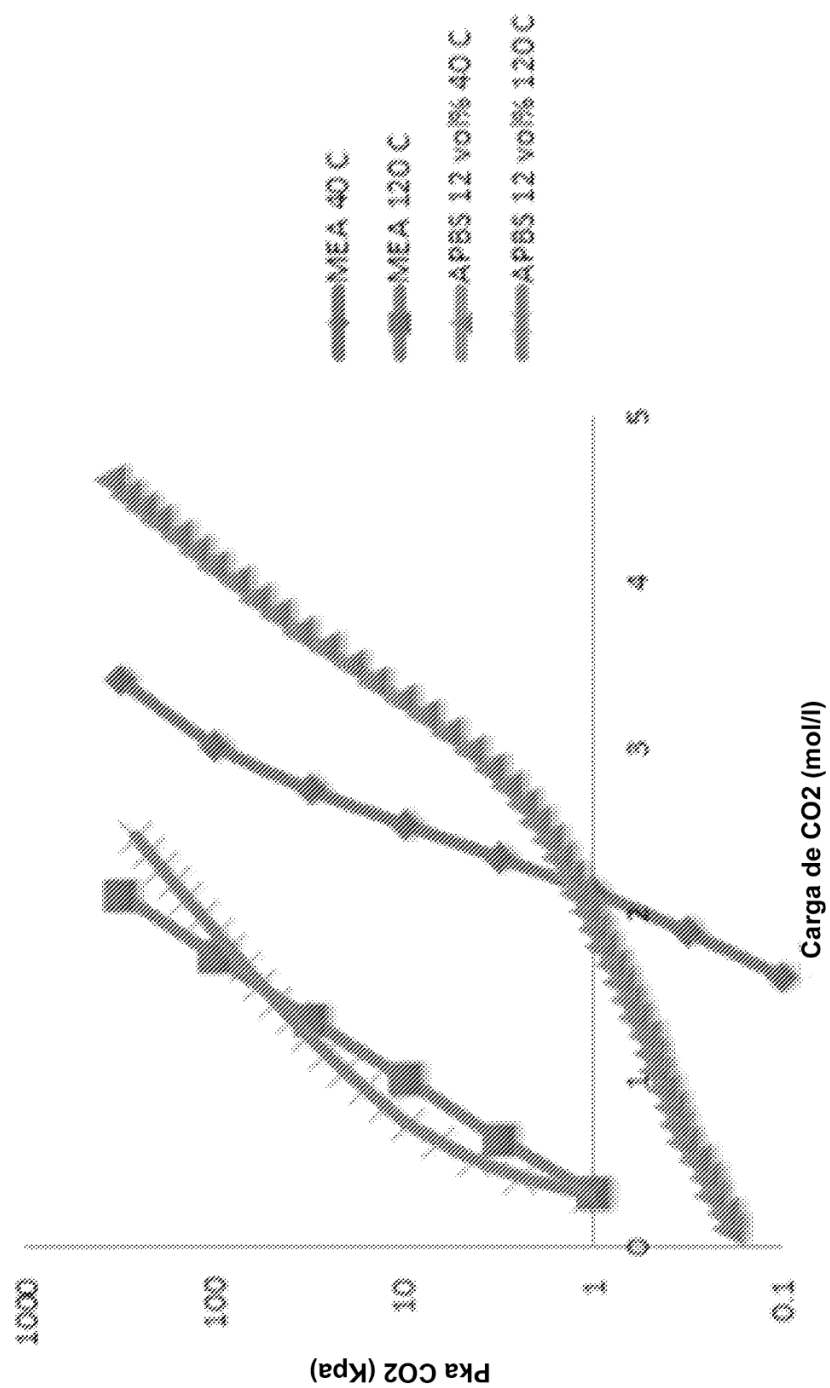


Figura 2

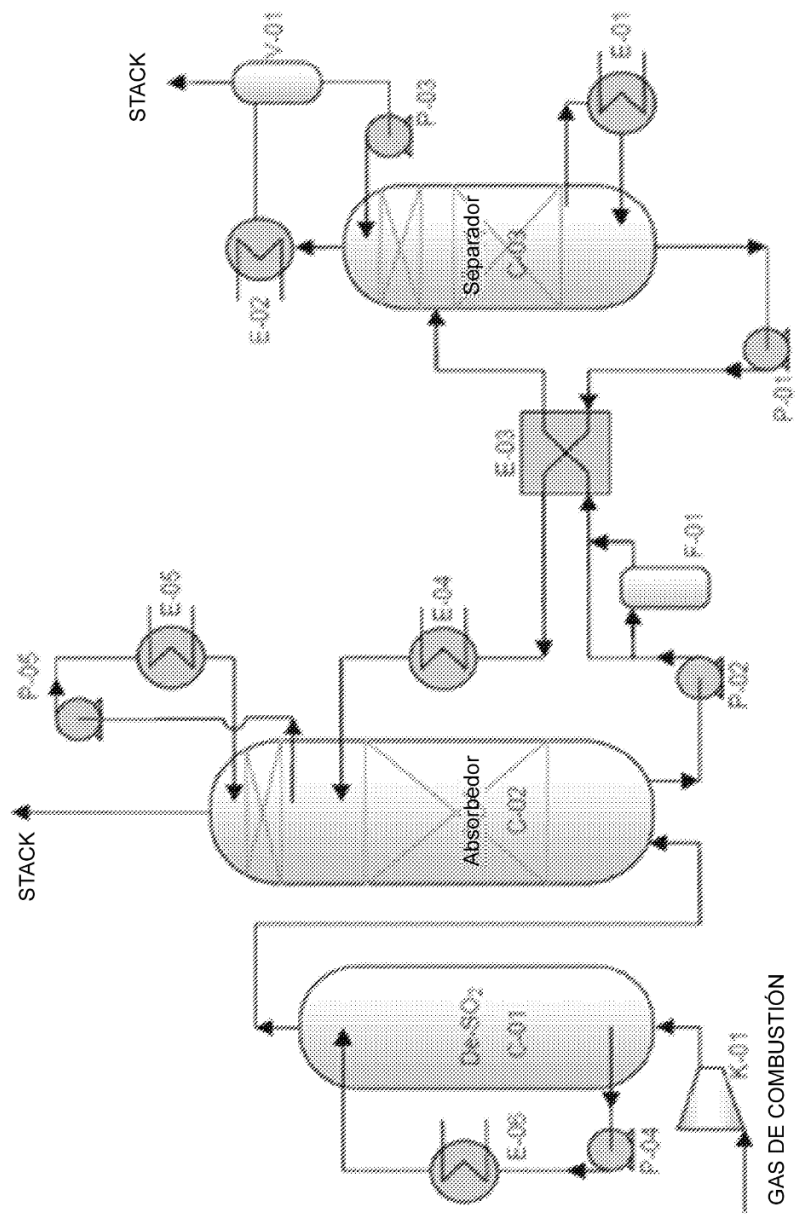


Figura 3

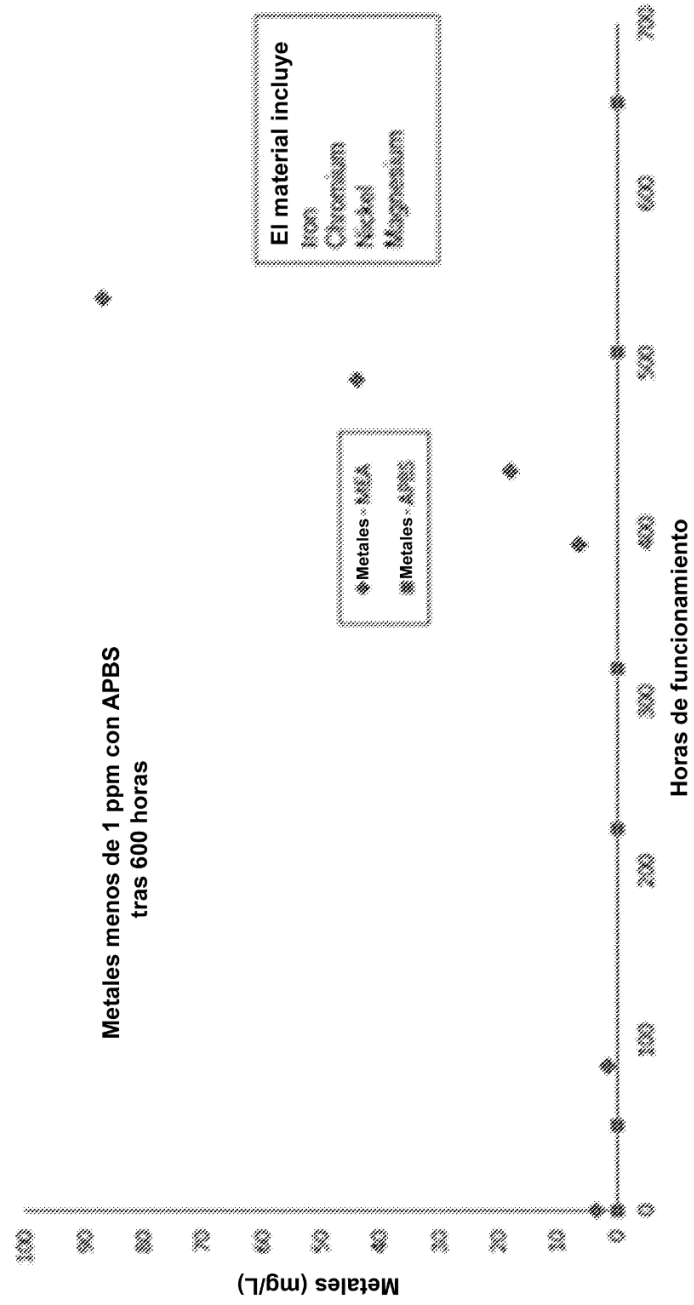


Figura 4

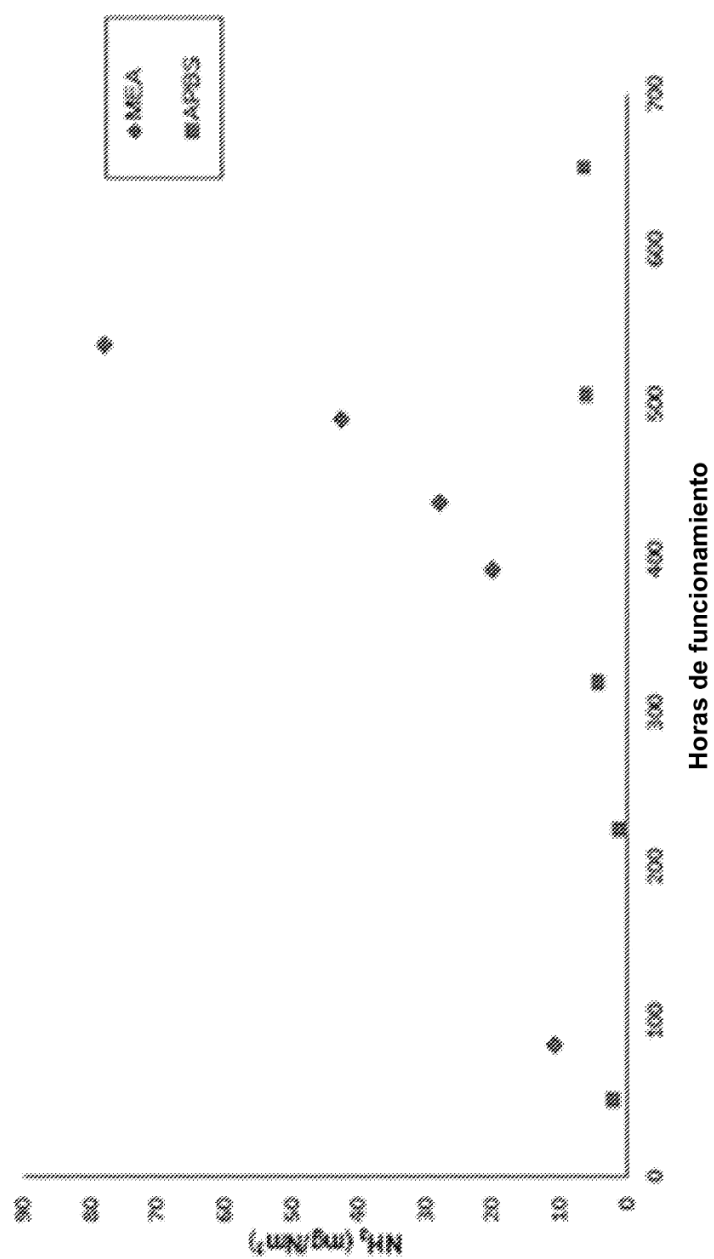


Figura 5

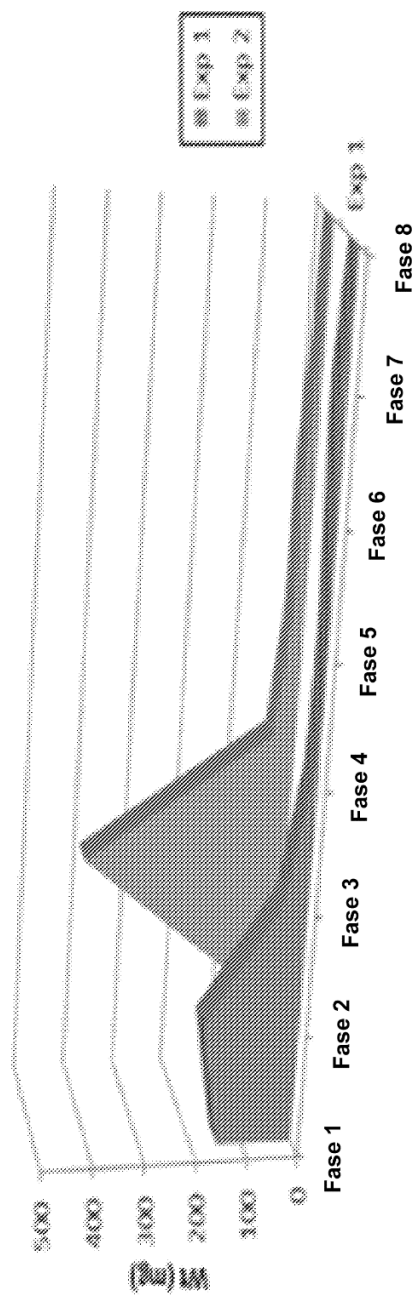


Figura 6

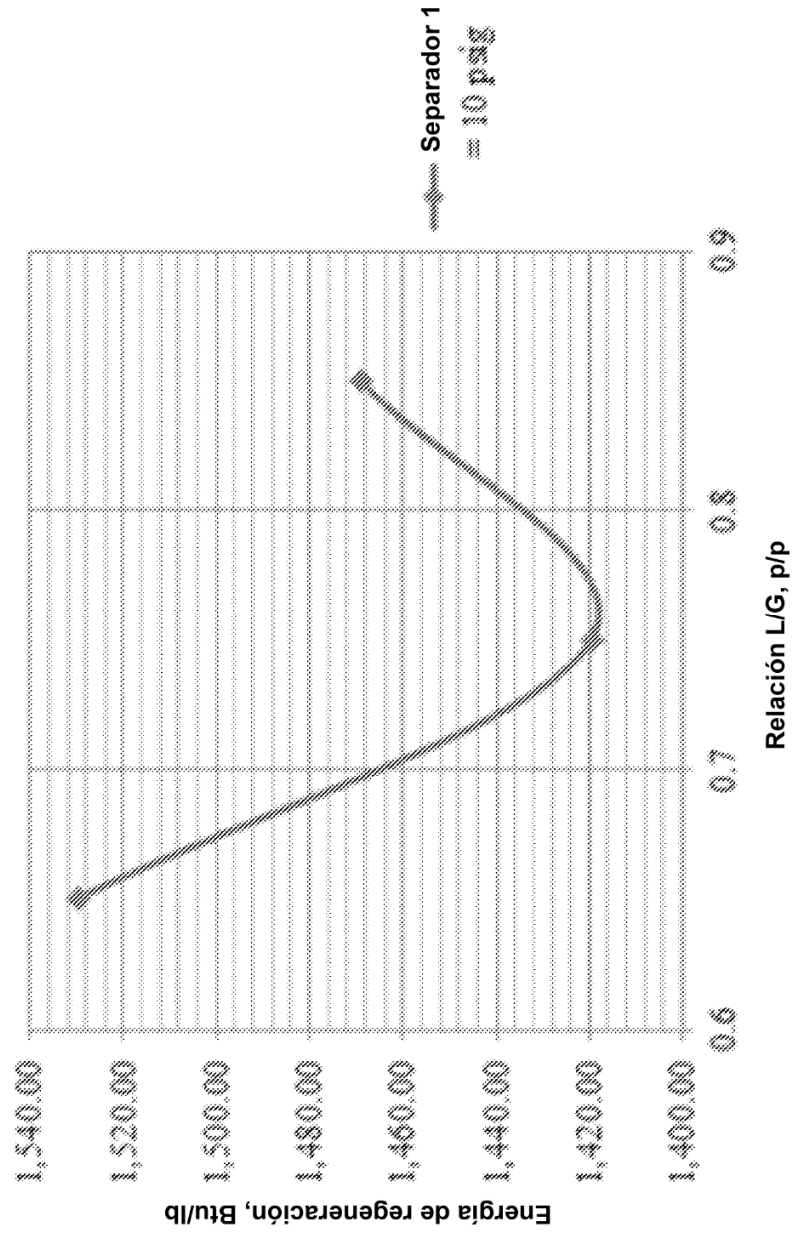


Figura 7

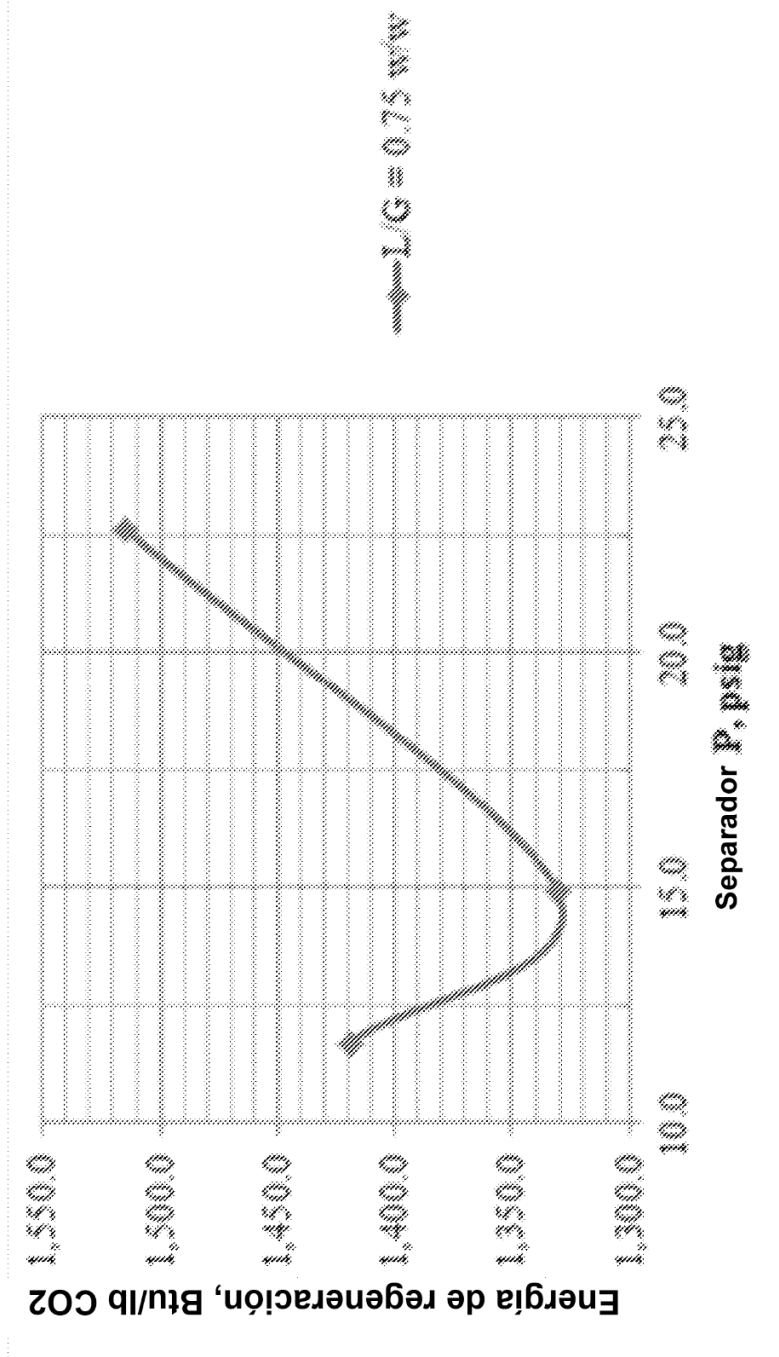


Figura 8

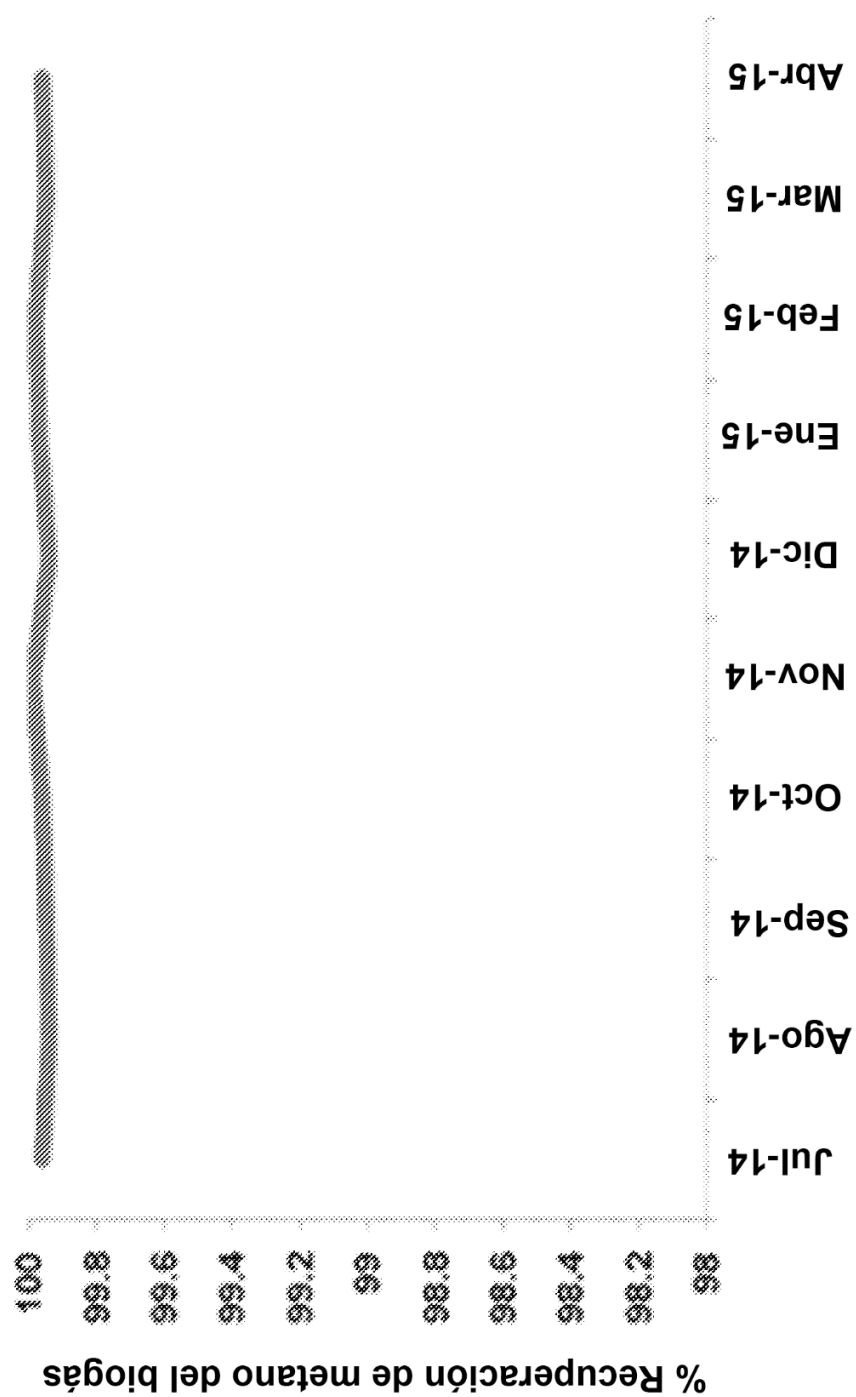


Figura 9