

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 984 233**

51 Int. Cl.:

B01D 53/14 (2006.01)

B01D 3/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.11.2019** **PCT/AU2019/051273**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.11.2020** **WO20220064**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2019** **E 19927033 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2024** **EP 3906109**

54 Título: **Proceso de regeneración de un absorbente líquido**

30 Prioridad:

02.05.2019 AU 2019901496

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
29.10.2024

73 Titular/es:

**COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND
INDUSTRIALRESEARCH ORGANISATION
(100.0%)**

**Clunies Ross Street
Acton, Australian Capital Territory 2601, AU**

72 Inventor/es:

**PUXTY, GRAEME;
WEBSTER-GARDINER, MICHAEL;
CONWAY, WILLIAM;
YANG, QI;
BENNETT, ROBERT y
FERON, PAUL**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 984 233 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

Proceso de regeneración de un absorbente líquido

5 Campo técnico

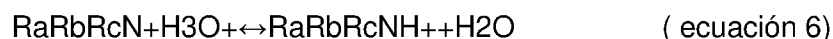
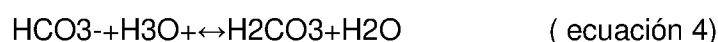
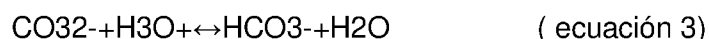
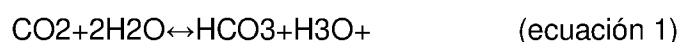
La invención se refiere a un proceso de regeneración de un absorbente líquido que comprende una amina y un producto de degradación de imina de la misma. El proceso comprende poner en contacto el absorbente líquido con un medio hidrófobo, y extraer selectivamente el producto de degradación en o a través del medio hidrófobo. El proceso es particularmente aplicable a la regeneración de absorbentes líquidos basados en aminas usados para capturar CO₂ de corrientes de gas, y será conveniente desvelar la invención en el contexto de esa aplicación a modo de ejemplo.

15 Antecedentes de la invención

La emisión de dióxido de carbono (CO₂) se considera la principal causa del efecto invernadero y del calentamiento global. En el Protocolo de Kioto, la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático ha establecido objetivos para la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero.

Un método de reducción de las emisiones atmosféricas de CO₂ es mediante su captura y posterior almacenamiento geológico. En la captura poscombustión, el CO₂ de los gases de combustión se separa primero del nitrógeno y del oxígeno residual usando un absorbente líquido adecuado en un absorbedor. A continuación, el CO₂ se separa del absorbente en un proceso denominado arrastre, lo que permite reutilizar el absorbente. A continuación, el CO₂ sometido a arrastre se licua mediante compresión y enfriamiento, con etapas de secado adecuadas para evitar la formación de hidratos. La captura poscombustión en esta forma es aplicable a diversas fuentes de CO₂, que incluyen centrales eléctricas, plantas siderúrgicas, hornos de cemento, calcinadores, plantas de biogás, procesamiento de gas natural, reformado de metano y fundiciones.

Se han investigado diversas disoluciones acuosas de aminas y alcanolaminas como absorbentes reactivos en la captura de CO₂ poscombustión. El proceso de captura implica una serie de reacciones químicas que tienen lugar entre el agua, la amina y el CO₂. Las aminas son bases débiles y pueden sufrir reacciones ácido-base. Una vez disuelto en la disolución de amina, el CO₂ reacciona con el agua y la forma neutra de la amina (RaRbRcN) para generar amina protonada, ácido carbónico (H₂CO₃), iones bicarbonato acuoso (HCO₃⁻) e iones carbonato acuoso (CO₃²⁻), según las ecuaciones generalmente reconocidas descritas a continuación:



Si la amina es una amina primaria (RaRbNH, Rb = H) o amina secundaria (RaRbNH, Rb ≠ H),

está disponible una vía de reacción adicional con cinética de absorción favorable, en la que el dióxido de carbono y la amina reaccionan para generar un carbamato (RaRbNCOO-). El carbamato también puede participar entonces en la química ácido-base, según las reacciones generalmente reconocidas descritas a continuación.

5



10 La desorción de CO₂ durante el arrastre se consigue calentando la disolución acuosa de amina que contiene el CO₂ absorbido. El calentamiento reduce la solubilidad física del CO₂ pero, lo que es más importante, reduce el pKa de la amina, lo que provoca una reducción concomitante del pH y de la capacidad de absorción de CO₂. El grado de reducción del pKa se rige principalmente por la entalpía de la reacción de protonación de la amina. Todas las demás
15 reacciones, incluida la formación de carbamato, tienen entalpías de reacción pequeñas y, por tanto, son relativamente insensibles a la temperatura. La capacidad cíclica de una disolución acuosa de amina, definida como los moles de CO₂ que pueden ser absorbidos y liberados por mol de amina al ciclar el absorbente entre baja y alta temperatura, depende fuertemente de la estructura molecular de la amina y, en particular, de su susceptibilidad a la protonación.

20

Las aminas terciarias (RaRbRcN, Ra, Rb, Rc ≠ H) y ciertas aminas primarias o secundarias con impedimentos estéricos tienen una elevada capacidad de absorción cíclica, pero no pueden formar carbamatos en cantidades apreciables. La cinética de absorción de estos sistemas es, por tanto, relativamente desfavorable. Las aminas aromáticas (RaRbRcN, Ra = aromática) son
25 insuficientemente básicas para formar carbamatos o especies de aminas protonadas y, en general, no son adecuadas para la captura de CO₂.

25

Una consecuencia del ciclado térmico inherente a los procesos de captura de CO₂ basados en aminas es la degradación de las aminas, y en particular la degradación oxidativa cuando el O₂
30 está presente en la corriente de gas que se está tratando (como es típico en los gases de combustión o el biogás). Esto, como se desvela en el documento de patente WO 2018/213873 A1, conduce a la pérdida de rendimiento con el tiempo, con altos costes asociados con la regeneración y reposición de absorbente. Las aminas primarias y secundarias no impedidas y las alcanolaminas son particularmente susceptibles a la degradación oxidativa. Por ejemplo, la
35 degradación oxidativa del 30 % en peso de monoetanolamina (MEA) en entornos de gases de combustión de carbón conduce a una pérdida de aminas de aproximadamente 1,5 kg/tonelada de CO₂ capturado. El producto de la degradación incluye normalmente ácidos orgánicos (por ejemplo, ácido fórmico y oxálico) y otras moléculas polares que son muy solubles en la disolución acuosa de absorbente. Por tanto, la regeneración debe llevarse a cabo separando la
40 amina de partida de sus productos de degradación mediante destilación, intercambio iónico o electrodiálisis. Los productos de degradación recuperados se desechan como residuos.

30

35

40

Por lo tanto, existe una necesidad constante de sistemas de absorbentes líquidos basados en aminas con una estabilidad mejorada frente a la degradación y/o susceptibilidad a la
45 regeneración, pero que sigan proporcionando una capacidad de absorción de gas satisfactoria. Además, es deseable proporcionar métodos mejorados de regeneración de absorbentes líquidos basados en aminas cuando se han degradado durante su uso.

45

Sumario de la invención

50

Según un primer aspecto, la invención proporciona un proceso de regeneración de un absorbente líquido, que comprende:

poner en contacto el absorbente líquido con un medio hidrófobo, en donde el absorbente

líquido comprende al menos una amina de fórmula (I) y un producto de degradación de la misma que comprende al menos una imina de fórmula (II):



5

en donde cada Ar es independientemente un grupo aromático y cada R se selecciona independientemente de hidrógeno, un grupo organilo y NH₂; y extraer selectivamente el producto de degradación en o a través del medio hidrófobo.

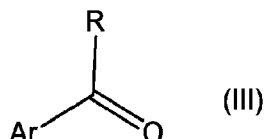
10 En algunas realizaciones, el medio hidrófobo es un disolvente orgánico. El disolvente orgánico puede seleccionarse del grupo que consiste en disolventes de hidrocarburos aromáticos, disolventes que contienen oxígeno y disolventes halogenados.

15 En algunas realizaciones, el proceso comprende además separar el absorbente líquido del medio hidrófobo y recircular el absorbente líquido a una corriente de absorbente líquido en un proceso de absorción de gas.

20 En algunas realizaciones, el proceso comprende además convertir el producto de degradación extraído para formar al menos una amina regenerada de fórmula (I). La amina regenerada se puede recircular opcionalmente a una corriente de absorbente líquido en un proceso de absorción de gas.

25 La conversión del producto de degradación puede comprender hidrolizar la imina para formar una primera cantidad de amina regenerada de fórmula (I) y un aldehído de fórmula (III):

25



30 Una disolución acuosa que comprende la primera cantidad de amina regenerada y una disolución orgánica que comprende el aldehído pueden entonces separarse por separación líquido-líquido. A continuación, el aldehído puede convertirse para formar una segunda cantidad de amina regenerada de fórmula (I) mediante aminación reductora. La aminación reductora puede comprender: i) hacer reaccionar el aldehído con hidroxilamina para formar una oxima; y ii) reducir la oxima para formar la segunda cantidad de amina regenerada.

35 En algunas realizaciones, el absorbente líquido es una composición acuosa que comprende al menos 10 % en peso de agua.

40 En algunas realizaciones, el absorbente líquido comprende al menos una base adicional seleccionada de aminas terciarias, aminas impedidas, sales de carbonato, sales de aminoácido y mezclas de las mismas que tienen un pKa mayor que la amina de Fórmula (I). El pKa es preferiblemente al menos 0,25 unidades mayor que el de la amina de fórmula (I). Tal como se usa en el presente documento, el pKa de una amina u otra base se refiere al pKa del ácido conjugado correspondiente.

45 En algunas realizaciones, el absorbente líquido comprende al menos una amina alifática como absorbente. La amina alifática puede seleccionarse de aminas primarias o secundarias no impedidas y alcanolaminas. En dichas realizaciones, la amina alifática puede comprender

monoetanolamina y/o dietanolamina. Una relación molar de la amina alifática con respecto al total combinado de los compuestos de fórmula (I) y fórmula (II) en el absorbente líquido puede ser superior a 2:1, tal como superior a 5:1, o superior a 10:1.

5 En algunas realizaciones, el absorbente líquido comprende dióxido de carbono absorbido. En algunas de dichas realizaciones, el absorbente líquido puede obtenerse para el contacto con el medio hidrófobo a partir de una corriente de salida líquida de una columna de absorción de dióxido de carbono. Opcionalmente, el absorbente líquido, después de extraer el producto de degradación, puede devolverse a una corriente de salida de una columna de arrastre de dióxido de carbono.

10 En algunas realizaciones, el absorbente líquido comprende la amina de fórmula (I) en una cantidad de en una cantidad de al menos 10 % en peso, tal como desde 10 % en peso hasta 80 % en peso.

15 En algunas realizaciones, el absorbente líquido comprende la imina de fórmula (II) en una cantidad de al menos 1 % en peso antes del contacto con el medio hidrófobo.

20 En algunas realizaciones, la extracción del producto de degradación en o a través del medio hidrófobo reduce la cantidad de imina de fórmula (II) a menos del 0,5 % en peso en el absorbente líquido.

25 En algunas realizaciones, cada R en la fórmula (I) y fórmula (II) es un hidrógeno. En algunas realizaciones, cada Ar en la fórmula (I) y fórmula (II) comprende un grupo aromático monocíclico de seis miembros. El grupo aromático monocíclico de seis miembros puede comprender al menos un átomo del anillo de nitrógeno. En algunas realizaciones, cada Ar se selecciona del grupo que consiste en 2-piridilo, 3-piridilo, 4-piridilo y fenilo. En algunas realizaciones, el absorbente líquido comprende 3-aminometilpiridina.

30 Según un segundo aspecto, la invención proporciona un método de absorción de dióxido de carbono de una corriente de gas que contiene dióxido de carbono, comprendiendo el método:

35 poner en contacto la corriente de gas con un absorbente líquido que comprende al menos una amina de fórmula (I), en donde la amina de fórmula (I) se degrada formando un producto de degradación que comprende al menos una imina de fórmula (II):



40 en donde cada Ar es independientemente un grupo aromático y cada R se selecciona independientemente de hidrógeno, un grupo organilo y NH₂; y regenerar el absorbente líquido mediante un procedimiento según cualquiera de las realizaciones divulgadas en el presente documento.

45 La amina alifática se degrada en menor medida que si el método se llevara a cabo con un absorbente líquido equivalente que carezca de al menos una amina de fórmula (I).

50 En algunas realizaciones, la amina alifática se selecciona de aminas primarias o secundarias no impedidas y alcanolaminas. La amina alifática puede comprender monoetanolamina y/o dietanolamina.

En algunas realizaciones, una relación molar de la amina alifática con respecto al total combinado de los compuestos de fórmula (I) y fórmula (II) en el absorbente líquido es superior a 2:1, tal como superior a 5:1 o superior a 10:1.

5 En algunas realizaciones, el método comprende además regenerar el absorbente líquido mediante un proceso según cualquiera de las realizaciones desveladas en el presente documento.

10 Cuando los términos "comprenden", "comprende" y "que comprende" se usan en la especificación (incluyendo las reivindicaciones), deben interpretarse como especificando las características, números enteros, etapas o componentes indicados, pero no excluyendo la presencia de una o más características, números enteros, etapas o componentes, o grupo de los mismos.

15 Tal como se usan en el presente documento, los términos "primera", "segunda", "tercera", etc., en relación con diversas características de los dispositivos desvelados, se asignan arbitrariamente y sólo pretenden diferenciar entre dos o más de dichas características que el dispositivo puede incorporar en diversas realizaciones. Los términos no indican por sí mismos ninguna orientación o secuencia en particular. Además, debe entenderse que la presencia de
20 una "primera" característica no implica que esté presente una "segunda" característica, la presencia de una "segunda" característica no implica que esté presente una "primera" característica, etc.

25 Otros aspectos de la invención aparecen a continuación en la descripción detallada de la invención.

Breve descripción de los dibujos

30 Las realizaciones de la invención se ilustrarán en el presente documento a modo de ejemplo únicamente con referencia a los dibujos adjuntos en los que:

35 La Figura 1 es un diagrama esquemático de un sistema para regenerar un absorbente líquido según las realizaciones de la invención, integrado en un proceso para eliminar gas CO₂ de una mezcla gaseosa.

40 La Figura 2 es un gráfico que muestra las concentraciones de 3-AMPy y dímero de imina formado por degradación de 3-AMPy, como se determina por espectroscopia IR (puntos sólidos) y HPLC (círculos) durante 1500 horas de captura de CO₂ en una planta piloto con absorbente acuoso que contiene inicialmente 3-AMPy 6 M.

45 La Figura 3 es un gráfico que muestra las concentraciones de 3-AMPy, AMP y dímero de imina formado por la degradación de 3-AMPy, durante más de 200 días de captura de CO₂ en una planta piloto con absorbente acuoso que contenía inicialmente 3-AMPy 3 M y AMP 3 M.

La Figura 4 es un cromatograma CG-EM de la fase orgánica obtenida tras extraer con diclorometano una muestra de absorbente acuoso que contenía inicialmente 3-AMPy 3 M y AMP 3 M y que se usó en la captura de CO₂ de la planta piloto durante 158 días.

50 La Figura 5 es un cromatograma CG-EM de la fase acuosa que queda después de extraer con diclorometano una muestra de absorbente acuoso que contenía inicialmente 3-AMPy 3 M y AMP 3 M y que se usó en la planta piloto de captura de CO₂ durante 158 días.

La Figura 6 es un espectro de ¹³C-RMN de una disolución acuosa de bencilamina expuesta

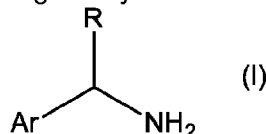
a una atmósfera de CO₂ y O₂ durante 10 días a 55 °C.

La Figura 7 muestra los espectros de ¹³C-RMN de los componentes de un absorbente acuoso, que inicialmente contenía 3 mol/l de 3-AMPy y 3 mol/l de 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) y que se usó en una planta piloto de captura de CO₂ durante 208 días, (a) antes de la absorción con perlas de Amberlite XAD-2, (b) después de la absorción con las perlas, y (c) de los componentes extraídos del absorbente por las perlas.

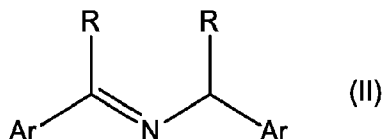
La Figura 8 muestra el espectro de ¹³C-RMN de (d) una disolución de absorbente fresco de dietanolamina, (c) la disolución de absorbente de dietanolamina tras exponerla a una atmósfera de CO₂ y O₂ durante 115 horas a 55 °C, (b) una disolución absorbente de dietanolamina y bencilamina tras exponerla a una atmósfera de CO₂ y O₂ durante 115 horas a 55 °C, y (a) una disolución absorbente de dietanolamina y 3-aminometilpiridina tras exponerla a una atmósfera de CO₂ y O₂ durante 115 horas a 55 °C.

Descripción detallada

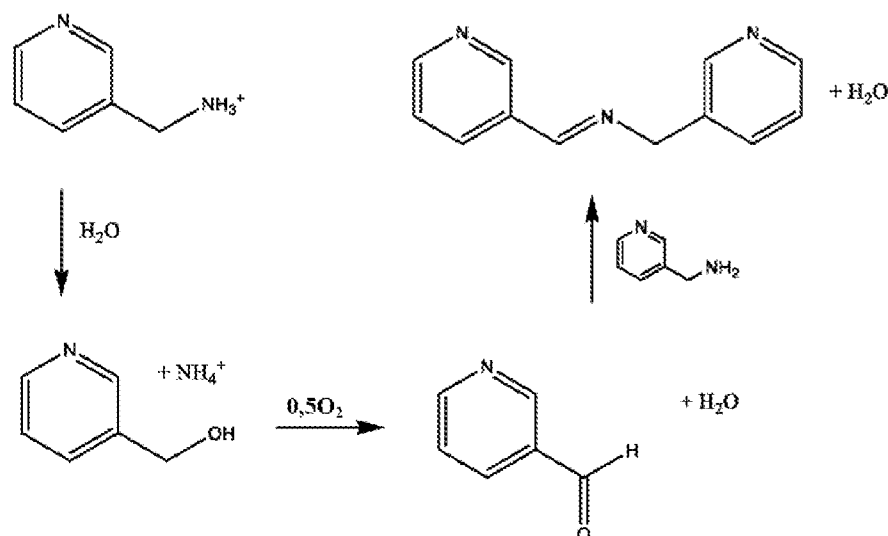
La presente invención se refiere a la absorción de gases usando absorbentes líquidos basados en aminas, por ejemplo, en un proceso de captura de CO₂. Los absorbentes líquidos que comprenden aminas de fórmula (I), tales como aminometilpiridina o bencilamina, proporcionan un rendimiento de captura de CO₂ favorable. La capacidad de absorción cíclica es similar a la de las aminas terciarias o impedidas estéricamente, pero con una cinética de absorción más parecida a la de la monoetanolamina (MEA). En la fórmula (I), Ar es un grupo aromático y R se selecciona entre hidrógeno, un grupo organilo y NH₂.



Se ha investigado la estabilidad de los absorbentes líquidos que comprenden la amina de fórmula (I), y se ha descubierto que estos materiales tienen menor susceptibilidad a la degradación térmica que la MEA al 30 % en peso, debido a la estabilidad química inherente conferida por la estructura del anillo aromático. Además, la degradación oxidativa que se produce cuando los absorbentes entran en contacto a temperaturas elevadas con corrientes de gas que contienen oxígeno implica predominantemente la formación de un producto de degradación dímero de imina de fórmula (II).



Se entiende que la degradación oxidativa al dímero de imina se origina con la amina protonada y sigue el esquema que se muestra a continuación (para el caso específico de la 3-aminometilpiridina):



El predominio de esta vía de degradación en condiciones representativas de absorción de gas CO₂ se consideró sorprendente, ya que las reacciones de formación de imina deliberadamente procedieron normalmente en condiciones no acuosas, con el producto de reacción del agua eliminado de la disolución y/o el uso de un catalizador para obtener velocidades de reacción y conversiones apreciables. El modo selectivo de degradación que se muestra en el esquema se considera exclusivo de las aminas de fórmula (I), ya que la imina resultante se ve favorecida por una disposición estable de enlaces pi conjugados. Esta estabilización no se extiende a los aromáticos sustituidos con aminoalquilo en los que el grupo de enlace es etileno o alquilenos de cadena más larga, ni tampoco a los absorbentes convencionales de aminas alifáticas o alcanolaminas como la MEA. Dichas aminas sufren la misma pérdida inicial de amina protonada para formar aldehído, pero la degradación posterior forma una amplia variedad de productos que incluyen ácidos carboxílicos, aldehídos y aminoácidos (C Gouedard, D Picq, F Launay, P-L Carrette; Int. J. Greeny. Gas Con., 10, 244 (2012)).

Los inventores han reconocido que las propiedades de degradación únicas de las aminas de fórmula (I) pueden explotarse para regenerar absorbente líquido que comprende estas aminas. Por lo tanto, en el presente documento se desvela un proceso de regeneración de un absorbente líquido que comprende al menos una amina de fórmula (I) y un producto de degradación de imina del mismo que comprende al menos una imina de fórmula (II):



En las moléculas de fórmula (I) y fórmula (II), cada Ar es independientemente un grupo aromático y cada R se selecciona independientemente de hidrógeno, un grupo organilo y NH₂. El proceso comprende poner en contacto el absorbente líquido con un medio hidrófobo, y extraer selectivamente el producto de degradación en o a través del medio hidrófobo.

El producto de degradación del dímero de imina es suficientemente apolar para migrar preferentemente hacia o a través del medio hidrófobo, mientras que el absorbente de amina no degradado se retiene dentro del absorbente líquido polar, y normalmente acuoso. De este modo, puede conseguirse una eliminación muy selectiva del producto de degradación, con una pérdida mínima de las moléculas de amina no degradadas. Este método de regeneración no es viable para muchos otros absorbentes basados en aminas y alcanolaminas, ya que los productos de degradación son moléculas polares que son preferentemente solubles en el

absorbente líquido.

La eliminación del producto de degradación proporciona un absorbente líquido regenerado, que puede recircularse de nuevo al proceso de captura de gas. Ventajosamente, dicho proceso de regeneración puede integrarse fácilmente en una instalación de captura de gas. Como resultado de la eliminación del producto de degradación, la concentración de absorbente de amina, y por tanto la capacidad de absorción de gas, de la disolución de absorbente en el proceso puede mantenerse a niveles adecuadamente altos, por ejemplo, mediante la adición de amina de reposición de fórmula (I). Además, pueden mitigarse los efectos nocivos del dímero de imina sobre las propiedades físicas de la disolución de absorbente, por ejemplo, el aumento de la viscosidad.

Como se expondrá con más detalle a continuación, el proceso de regeneración puede incluir opcionalmente la conversión del producto de degradación del dímero de imina de nuevo en la amina de fórmula (I). De este modo, al menos una parte del producto de degradación puede recuperarse y reutilizarse para la absorción de gas, lo que nuevamente tampoco es factible con muchos otros absorbentes de amina.

Extracción con un medio hidrófobo

El medio hidrófobo puede comprender generalmente cualquier material líquido o sólido que sea sustancialmente inmiscible o insoluble en agua, pero que sea capaz de solubilizar o absorber una imina de fórmula (II) de manera que se extraiga del absorbente líquido.

En algunas realizaciones, el medio hidrófobo es un líquido hidrófobo y, en particular, un disolvente orgánico. Debe apreciarse que los disolventes orgánicos adecuados no necesitan tener capacidad cero para disolver agua, sino que deben ser sustancialmente inmiscibles con el absorbente líquido de modo que se formen fases distintas al entrar en contacto.

Durante el contacto, las dos fases pueden mezclarse bien para asegurar la transferencia del producto de degradación a la fase del disolvente orgánico. La separación de fases posterior permite separar la fase orgánica del absorbente líquido regenerado mediante separación líquido-líquido. El disolvente orgánico puede ponerse en contacto con el absorbente líquido y separarse de él usando métodos y equipos convencionales para extracciones líquido-líquido, incluidos contactores de membrana no dispersivos. La extracción líquido-líquido puede ser un proceso por lotes o un proceso continuo, y puede incluir una sola etapa u opcionalmente múltiples etapas para proporcionar una selectividad mejorada. El líquido hidrófobo y el absorbente líquido pueden ponerse en contacto en cualquier proporción adecuada, por ejemplo, en una relación en peso desde 1:10 hasta 10:1, o desde 1:5 hasta 5:1, o desde 1:3 hasta 3:1, tal como aproximadamente 1:1. El líquido hidrófobo y el líquido absorbente pueden ponerse en contacto a cualquier temperatura adecuada, pero en particular a temperaturas inferiores al punto de ebullición del líquido hidrófobo, por ejemplo, 20 °C a 70 °C, o 20 °C a 50 °C. Opcionalmente, el líquido hidrófobo y el absorbente líquido pueden agitarse o cizallarse para mejorar el contacto y, por tanto, la extracción de la imina de fórmula (II).

La elección del disolvente orgánico no se considera particularmente limitada siempre que sea suficientemente hidrófobo para que el producto de degradación de la imina se reparta preferentemente en él en relación con el absorbente líquido. En algunas realizaciones, el disolvente orgánico es un disolvente no polar o un disolvente aprótico polar inmiscible en agua. En algunas realizaciones, el disolvente orgánico es volátil, por ejemplo, tiene un punto de ebullición (a presión atmosférica) por debajo de 120 °C, tal como desde 25 °C hasta 120 °C, o por debajo de 100 °C, o por debajo de 80 °C. Una mayor volatilidad permite que el disolvente orgánico se separe más fácilmente por evaporación de los componentes solubilizados en el procesamiento posconectado del producto de degradación, y también puede evitar la

acumulación del disolvente en el absorbente de amina de trabajo.

Los disolventes orgánicos adecuados pueden incluir hidrocarburos aromáticos, tales como el tolueno, disolventes que contienen oxígeno, tales como el acetato de etilo, y disolventes halogenados, tales como el diclorometano (DCM). Dichos disolventes pueden proporcionar un excelente comportamiento de separación de fases al entrar en contacto con absorbentes acuosos de amina y una extracción muy selectiva del producto de degradación, pero también permiten una conversión fácil del dímero de imina disuelto mediante una etapa posterior de hidrólisis ácida, como se tratará más adelante. También se espera que los disolventes altamente no polares, tales como los hidrocarburos alifáticos, sean eficaces para la extracción de la imina.

En algunas realizaciones, el disolvente orgánico comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ésteres alquílicos lineales y ramificados C2-C6 de ácido acético o ácido fórmico, cetonas C3-C6 alifáticas lineales o ramificadas, metanos halogenados, etanos halogenados e hidrocarburos aromáticos.

Se ha descubierto que el uso de disolventes orgánicos hidrófobos proporciona una alta selectividad para la extracción del producto de degradación del dímero de imina, y se considera ventajoso debido a la facilidad de implementación. Sin embargo, también se prevé que puedan emplearse otros medios hidrófobos. En algunas realizaciones, el absorbente líquido se pone en contacto con un sólido hidrófobo, tales como perlas de polímero, y el producto de degradación del dímero de imina relativamente apolar se absorbe preferentemente en el sólido. Esto puede hacerse, por ejemplo, en una columna de absorción rellena a través de la cual se hace pasar el absorbente líquido. Los sólidos hidrófobos adecuados pueden incluir resinas poliméricas hidrófobas porosas. Una clase de sólidos hidrófobos adecuados es la resina absorbente poliaromática, por ejemplo, un polímero de estireno reticulado, tal como un copolímero de estireno-divinilbenceno. Las perlas Amberlite XAD-2, disponibles de Sigma-Aldrich, y Purosorb PAD500, disponible de Purolite, son materiales de este tipo. Otra clase de sólidos hidrófobos considerados adecuados son las resinas absorbentes acrílicas, por ejemplo, un polímero de metacrilato alifático. Purosorb PAD950 disponible de Purolite es un material de este tipo.

En otra realización, el absorbente líquido se pone en contacto con una membrana hidrófoba que permite la permeación selectiva del producto de degradación del dímero de imina a través de la membrana, al tiempo que retiene el absorbente de amina y otras especies polares.

Absorbente líquido

En algunas realizaciones, el absorbente líquido es una composición acuosa. El absorbente líquido acuoso puede comprender al menos 10 % en peso de agua, tal como al menos 20 % en peso de agua.

En algunas realizaciones, el absorbente líquido comprende la amina de fórmula (I) en una cantidad de al menos 10 % en peso, tal como 10 % en peso a 80 % en peso, 15 % en peso a 80 % en peso, 20 % en peso a 80 % en peso o 25 % en peso a 80 % en peso en relación con el peso total de la composición.

En algunas realizaciones, el absorbente líquido comprende otro absorbente de CO₂ además de la amina de fórmula (I). La relación en peso entre la amina de fórmula (I) y el absorbente adicional puede ser, por ejemplo, desde 99:1 hasta 1:99, o desde 10:1 hasta 1:10, o desde 5:1 hasta 1:5. En algunas realizaciones, el absorbente líquido comprende uno o más compuestos absorbentes de CO₂ adicionales seleccionados entre aminas, alcanolaminas, sales de carbonato, sales de aminoácido e imidazoles. La una o más aminas adicionales pueden seleccionarse de aminas primarias, secundarias y terciarias.

Ejemplos de compuestos adicionales absorbentes de CO₂ adecuados incluyen aminas primarias, tales como monoetanolamina, etilendiamina, 2-amino-2-metil-1-propanol, 2-amino-2-metil-etanolamina; aminas secundarias, tales como N-metiletanolamina, piperazina, piperidina y piperidina sustituida, 3-piperidinmetanol, 3-piperidinetanol, 2-piperidinmetanol, 2-piperidinetanol, dietanolamina, diglicolamina y diisopropanolamina; aminas terciarias, tales como N-metildietanolamina, N-piperidinmetanol, N-piperidinetanol, N,N-dimetilaminoetanol y 3-quinuclidinol; carbonato potásico; glicinato sódico, taurato potásico, alaninato sódico; imidazoles e imidazoles N-funcionalizados, tales como los descritos en el documento de patente US8.741.246 y aminoácidos, tales como taurina, sarcosina y alanina.

En algunas realizaciones, el absorbente líquido comprende una base adicional que tiene un pKa superior a una amina de fórmula (I) en la composición, por ejemplo, al menos 0,25 unidades más. La base adicional de pKa elevado se selecciona preferentemente de aminas terciarias, aminas impedidas, sales de carbonato, sales de aminoácidos y mezclas de las mismas, y más preferentemente de aminas terciarias, aminas impedidas y mezclas de las mismas. Los presentes inventores han descubierto que la formación del dímero de imina a partir de la amina de fórmula (I), y por tanto también la velocidad total de degradación, se inhibe en presencia de dichas bases. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se considera que la amina adicional de pKa elevado u otra base se protona preferentemente por los protones liberados cuando se absorbe el gas ácido, y en particular los protones resultantes de la rápida reacción del CO₂ con la amina de fórmula (I) para formar carbamato. La absorción preferente de estos protones inhibe así la etapa inicial del proceso de degradación de la amina de fórmula (I). Además, la cinética favorable de la absorción de CO₂ no se ve inaceptablemente comprometida por la base adicional, ya que el CO₂ sigue reaccionando directamente con la amina de fórmula (I) para formar carbamato. El absorbente líquido puede comprender la base adicional de pKa elevado en una cantidad de al menos 10 % en peso, tal como al menos 20 % en peso. En algunas realizaciones, la base adicional de pKa elevado y la amina de fórmula (I) están presentes en cantidades molares similares, tales como desde 2:1 hasta 1:2 mol/mol o aproximadamente 1:1 mol/mol.

En el caso de las (aminometil)piridinas, el pKa de la 2-(aminometil)piridina, 3-(aminometil)piridina y 4-(aminometil)piridina a 25 °C es 8,6. Se prefiere que la base adicional de pKa elevado, en particular una amina o amina terciaria estéricamente impedida, tenga un pKa de al menos 8,85, como un pKa de al menos 9, un pKa de 8,85 a 11,5 o un pKa de 9 a 11,5.

Tal como se usa en el presente documento, el término "amina estéricamente impedida" se define como aquellos compuestos que contienen al menos un grupo amino primario o secundario unido a un átomo de carbono secundario o terciario. En una realización, la amina estéricamente impedida es un grupo amino secundario unido a un átomo de carbono secundario o terciario o un grupo amino primario unido a un átomo de carbono terciario.

Ejemplos de aminas estéricamente impedidas, aminas terciarias, sales de carbonato y sales de aminoácidos adecuados incluyen los que se muestran en la siguiente tabla con el correspondiente pKa del ácido conjugado a 25 °C.

Base	pKa a 25 °C
2-amino-1-propanol	9,5
2-amino-2-metil-1-propanol	9,7
Piperidina	11,1

(continuación)

Base	pKa a 25 °C
2-piperidinilmetanol	10,1
3-piperidinilmetanol	10,4
4-piperidinilmetanol	10,6
2-piperidiniletanol	10,5
4-piperidiniletanol	10,6
2-(dimetilamino)etanol	9,2
bicarbonato potásico	10,3
glicinato sódico	9,6
taurato potásico	9,1
alaninato sódico	9,7

Otras aminas terciarias adecuadas y aminas estéricamente impedidas de la basicidad requerida serán fácilmente evidentes para los expertos en la materia teniendo en cuenta el mecanismo de degradación de referencia anterior y el método de inhibición de la formación de imina.

En algunas realizaciones, el absorbente líquido comprende:

- 10 la amina de fórmula (I) en una cantidad de 10 % en peso a 80 % en peso, tal como 15 % en peso a 80 % en peso, 20 % en peso a 80 % en peso o 25 % en peso a 80 % en peso en relación con el peso total de la disolución;
- opcionalmente, una amina adicional seleccionada entre aminas terciarias, aminas impedidas y mezclas de las mismas con un pKa superior al de la amina de fórmula (I) en una cantidad
- 15 de hasta el 70 % en peso, por ejemplo, de 10 % a 70 % en peso; y
- agua en una cantidad de al menos 10 % en peso, tal como desde 10 % en peso hasta 90 % en peso o de 20 % en peso hasta 80 % en peso.

- En algunas realizaciones, el absorbente líquido comprende uno o más absorbentes de amina alifática. En algunas realizaciones, las aminas alifáticas se seleccionan de aminas primarias o secundarias no impedidas y alcanolaminas. Dichas aminas, que incluyen algunos de los absorbentes más comúnmente usados en aplicaciones de captura de CO₂, son susceptibles a la degradación oxidativa, formando una serie de productos de degradación, tales como ácidos orgánicos y otras moléculas polares. Sorprendentemente, hemos descubierto que la presencia
- 25 de un compuesto de fórmula (I) en una disolución absorbente líquida inhibe esta degradación, incluso cuando se incluye sólo como un componente menor de la amina total. El compuesto de fórmula (I) actúa así como un coabsorbente eficaz por derecho propio, pero también como una amina de sacrificio para inhibir las pérdidas irreversibles de las moléculas absorbentes de amina alifática adicionales (y normalmente más abundantes). Ventajosamente, el absorbente
- 30 líquido puede regenerarse como se desvela en el presente documento, eliminando así el producto de degradación de imina.

- Tal como se usa en el presente documento, el término "amina primaria o secundaria no impedida" se define como aquellos compuestos que contienen al menos un grupo amino primario o secundario unido a átomo(s) de carbono primario(s). La amina alifática puede incluir, o consistir en, monoetanolamina o dietanolamina. La amina alifática puede estar presente como el principal compuesto absorbente de amina en la composición líquida, tal como más del 50 % del absorbente total. Por ejemplo, la proporción molar de aminas alifáticas, preferentemente seleccionadas de una amina primaria o secundaria no impedida y una
- 35 alcanolamina, con respecto al total combinado de los compuestos de fórmula (I) y fórmula (II), puede ser superior a 2:1, o superior a 5:1, o superior a 10:1, o superior a 20:1, o superior a 50:1.
- 40

El absorbente líquido no necesita incluir líquidos iónicos o sales orgánicas, tales como catión imidazolio o sales de amonio cuaternario, y puede estar sustancialmente libre de dichos componentes. Si se desea, la composición puede incluir disolventes además de agua para modificar la solubilidad de la amina de fórmula (I) y/u otros absorbentes que puedan estar presentes. Los ejemplos de codisolventes pueden seleccionarse, por ejemplo, del grupo que consiste en glicoles, derivados de glicol seleccionados del grupo que consiste en éteres de glicol, ésteres de éter de glicol, ésteres de glicol, alcoholes alifáticos de cadena larga y corta tales como alcanoles C1 a C4, alcoholes alifáticos de cadena larga, alcoholes aromáticos de cadena larga, amidas, ésteres, cetonas, fosfatos, carbonatos orgánicos y compuestos de organoazufre. Puede estar presentes otros componentes, tales como solutos u otros materiales.

El absorbente líquido, antes de entrar en contacto con el medio hidrófobo, puede comprender imina de fórmula (II) en una cantidad superior al 1 % en peso, o superior al 2 % en peso. En el caso de un proceso de absorción cíclico, tal como la captura de CO₂ poscombustión, la cantidad de producto de degradación en el absorbente líquido se mantendrá normalmente en una concentración de estado estacionario que se determina por la velocidad de degradación, la velocidad a la que se retira el absorbente para su regeneración y la recirculación, y la eficacia del proceso de regeneración (es decir, el porcentaje de eliminación de imina). Así pues, se apreciará que el intervalo de concentración preferido de la imina de fórmula (II) puede determinarse equilibrando imperativos contrapuestos para minimizar tanto el nivel de producto de degradación en el absorbente de trabajo como el tamaño de la corriente eliminada para la regeneración. En la práctica, la cantidad de estado estacionario de imina de fórmula (II) puede mantenerse por debajo de un nivel en el que se encuentren problemas operativos (por ejemplo, pérdida de transferencia de masa o formación de espuma debido al aumento de la viscosidad) y en el que la reducción de la capacidad de absorción de CO₂ debida a la pérdida de amina activa de fórmula (I) resulte inaceptable. En consecuencia, el absorbente líquido, antes del contacto con el medio hidrófobo, puede comprender imina de fórmula (II) en una cantidad inferior al 10 % en peso, o inferior al 5 % en peso, o inferior a más del 3 % en peso, tal como inferior al 2 % en peso.

El absorbente líquido, después del contacto con el medio hidrófobo, puede comprender todavía imina de fórmula (II), pero en una concentración menor que antes del contacto. Se apreciará de nuevo que la reducción máxima técnicamente alcanzable de la concentración puede no preferirse en la práctica debido a limitaciones económicas. En algunas realizaciones, la extracción reduce la cantidad de imina a menos del 1 % en peso, o menos del 0,5 % en peso, o menos del 0,1 % en peso, tal como menos del 0,05 % en peso en el absorbente líquido.

El absorbente líquido, al entrar en contacto con el medio hidrófobo, puede contener un gas absorbido, por ejemplo, CO₂. La concentración de CO₂ absorbido puede ser al menos dos veces (e incluso más preferiblemente al menos cinco veces) la concentración de equilibrio obtenida cuando el absorbente se expone al aire por debajo del punto de ebullición del disolvente acuoso. En una realización, el CO₂ absorbido constituye al menos el 0,2 % en peso, o al menos el 1 %, o al menos el 10 % en peso del absorbente.

Amina de fórmula (I) e imina de fórmula (II)

El absorbente líquido a regenerar comprende al menos una amina de fórmula (I) y un producto de degradación de la misma que comprende al menos una imina de fórmula (II). La composición puede incluir una sola molécula de amina de fórmula (I) y, por tanto, una sola molécula de imina correspondiente de fórmula (II). Sin embargo, se prevé que pueda usarse una mezcla de moléculas absorbentes de amina, por ejemplo, una mezcla de dos o más isómeros de aminometilpiridina. Por consiguiente, se apreciará que el producto de degradación

resultante puede incluir múltiples moléculas de imina, en las que los dos grupos Ar y los dos grupos R pueden ser iguales o diferentes como se determina por las dos moléculas originarias de fórmula (I).

5 Los grupos R de las moléculas de amina e imina se seleccionan de hidrógeno, un grupo organilo y NH₂. En algunas realizaciones, los grupos R se seleccionan de hidrógeno, alquilo, cicloalquilo y grupos aromáticos, tales como hidrógeno, alquilo C1 a C10, grupos cicloalquilo C1 a C6 y grupos aromáticos monocíclicos. En algunas realizaciones, los grupos R son hidrógeno.

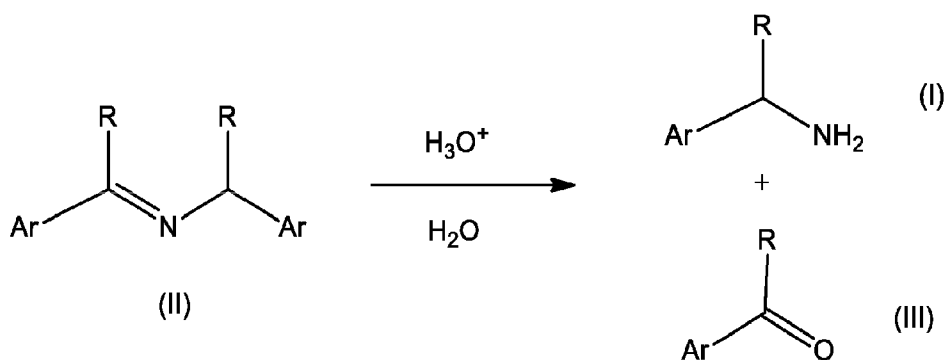
10 Los grupos Ar de las moléculas de amina e imina se seleccionan de grupos aromáticos. En algunas realizaciones, los grupos Ar comprenden un grupo aromático monocíclico, en particular un grupo aromático monocíclico de seis miembros, que está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes no aromáticos, tales como alquilo C1 a C10. En algunas realizaciones, los grupos aromáticos monocíclicos de seis miembros comprenden 0, 1, 2 o 3 átomos de anillo de nitrógeno, siendo carbono los otros átomos del anillo. En algunas realizaciones, los grupos Ar se seleccionan de 2-piridilo, 3-piridilo, 4-piridilo y fenilo.

20 En algunas realizaciones, el absorbente líquido comprende 2-aminometilpiridina, 3-aminometilpiridina, 4-aminometilpiridina y/o bencilamina, y especialmente 3-aminometilpiridina, como la amina de fórmula (I).

Conversión del producto de degradación extraído

25 En algunas realizaciones, el proceso de regeneración comprende convertir el producto de degradación extraído para formar amina regenerada de fórmula (I). La amina regenerada puede entonces recircularse como amina de reposición para el proceso de absorción de gas, reduciendo así la formación de residuos y el consumo total de amina.

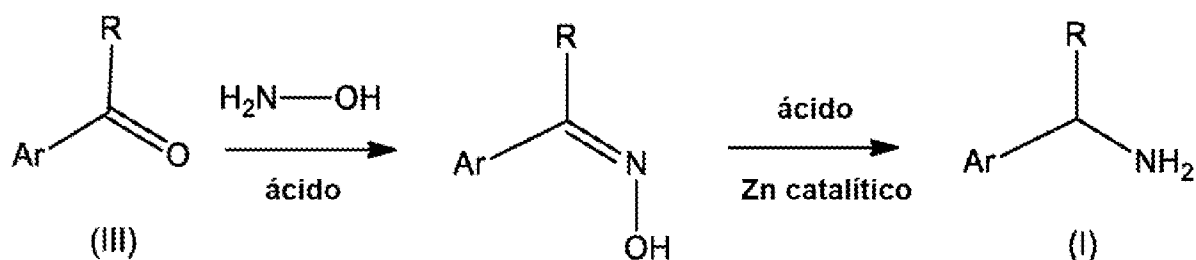
30 La conversión puede comprender una etapa de hidrólisis de la imina de fórmula (II) para formar un equivalente de amina regenerada de fórmula (I) y un equivalente de aldehído de fórmula (III), según el siguiente esquema representativo:



35 La imina de fórmula (II) resulta ser inestable en condiciones acuosas ácidas. Para el caso en que el producto de degradación se extrae del absorbente líquido en un disolvente orgánico, la hidrólisis puede conseguirse poniendo en contacto la fase orgánica separada con una fase acuosa acidificada, por ejemplo, que contenga una cantidad catalítica de ácido acético. Tras una mezcla adecuada y un tiempo para la hidrólisis, las dos fases se separan mediante técnicas convencionales de separación líquido-líquido, con la amina regenerada de fórmula (I) repartida en la fase acuosa y el aldehído menos polar de fórmula (III) permaneciendo en la fase orgánica. La fase acuosa, que ahora contiene una primera porción de amina regenerada de fórmula (I), puede entonces recircularse al proceso de absorción de gas. Se apreciará que

puede recuperarse un máximo teórico del 50 % en moles de la amina degradada mediante esta etapa de proceso, ya que cada molécula de imina incorpora dos moléculas de amina.

Opcionalmente, el aldehído puede entonces aminarse reductivamente para formar una segunda cantidad de amina regenerada de fórmula (I). La aminación reductora de un aldehído en amina puede proceder a través de diferentes vías, que generalmente requieren el uso de un agente reductor y una fuente de nitrógeno. En algunas realizaciones, la aminación reductora se consigue haciendo reaccionar el aldehído con hidroxilamina para formar una oxima y, a continuación, reduciendo la oxima para formar la amina de fórmula (I), como se representa en el siguiente esquema:



En otras realizaciones, la aminación reductora puede lograrse usando amoníaco, H_2 y catalizadores de metales de transición (por ejemplo, como se desvela en Organic Letters, 2002, 4 (12), 2055-2058), o el uso de formiato de amonio (reacción de Leuckart, como se desvela en Journal of Organic Chemistry, 1944, 9 (6), 529-536).

La amina regenerada producida por la conversión del aldehído también puede recircularse al proceso de absorción de gas. Teóricamente, esto permite recuperar y recircular como amina prácticamente todo el producto de degradación del dímero de imina, aunque se apreciará que la decisión de implementar una o ambas etapas de recuperación de amina (es decir, hidrólisis y aminación reductora) en el proceso de regeneración puede verse afectada por el coste en comparación con la compra de amina fresca.

Captura de CO_2 poscombustión

El proceso de regeneración desvelado en el presente documento se considera especialmente útil en procesos de captura de CO_2 , como la captura poscombustión, y puede integrarse opcionalmente en dicho proceso. En la Figura 1 se representa un diagrama esquemático del flujo del proceso que demuestra una de dichas realizaciones. El proceso (100) incluye un reactor de absorción (102) para absorber CO_2 de una corriente de gases de combustión, y un reactor de desorción (separador por arrastre) (104) para desorber CO_2 . El reactor de absorción (102) incluye una primera entrada (106), una segunda entrada (108), una primera salida (110), una segunda salida (112), y una o más regiones de contacto de absorción de gas (114). La primera entrada (106) del reactor de absorción (102) es una entrada de gas de combustión a través de la cual un gas de combustión rico en CO_2 entra en la columna de absorción (102). La presión total del gas de combustión rico en CO_2 puede variar ampliamente dependiendo de la aplicación. La presión parcial de CO_2 en el gas de combustión puede estar, por ejemplo, entre 0,1 y 100 kPa. La segunda entrada (108) es una entrada de absorbente a través de la cual entra en la columna de absorción (102) un absorbente acuoso pobre en CO_2 que comprende amina de fórmula (I) y un producto de degradación de la misma que comprende imina de fórmula (II) (tal como se ha descrito anteriormente). El gas de combustión rico en CO_2 y el absorbente pobre en CO_2 entran en contacto en las regiones de contacto de absorción de gas (114). En estas regiones, el CO_2 del gas de combustión rico en CO_2 se absorbe en el absorbente para formar un gas de combustión pobre en CO_2 que sale de la columna (102) a

través de la primera salida (110), y un absorbente rico en CO₂ que sale a través de la segunda salida (112). El gas de combustión pobre en CO₂ todavía puede incluir algo de CO₂, pero en una concentración menor que el gas de combustión rico en CO₂.

- 5 El absorbente puede tener una temperatura de entre 25 °C y 50 °C en la columna de absorción (102), lo que permite un margen de temperatura significativo durante el arrastre y, por tanto, una elevada capacidad cíclica. El entorno local del absorbente puede alterarse en la columna de absorción (102) para favorecer la reacción de absorción, por ejemplo, para aumentar la absorción de CO₂ en la disolución. Dichas alteraciones del entorno local pueden incluir un
- 10 cambio en el pH, un cambio en la temperatura, un cambio en la presión, etc. Alternativa o adicionalmente, la disolución puede incluir otros compuestos que ayuden a la absorción de CO₂. Estos compuestos pueden alterar la afinidad o la capacidad de absorción de las moléculas absorbentes de amina, incluidas las de fórmula (I), o estos compuestos también pueden absorber CO₂. Si se añaden compuestos adicionales a la disolución de absorbente en
- 15 el reactor de absorción (102), el proceso puede incluir adicionalmente medios para eliminar estos compuestos.

- El reactor de desorción (104) incluye una entrada (118), una primera salida (120), una segunda salida (122), y una o más regiones de desorción de gas (124). El absorbente rico en CO₂ que
- 20 sale por la segunda salida (112) de la columna de absorción (102) entra en la columna de desorción (104) por la entrada (118). La desorción del CO₂ del absorbente rico en CO₂ se produce entonces en las regiones de desorción de gas (124).

- La desorción de CO₂ puede implicar la aplicación de calor y/o una reducción de la presión para favorecer el proceso de desorción. Además, pueden añadirse compuestos adicionales a la disolución rica en CO₂ para mejorar el proceso de desorción. Dichos compuestos pueden
- 25 alterar el entorno de la disolución, por ejemplo, cambiando el pH de la disolución o alterando otro parámetro para favorecer la reacción de desorción.

- La eliminación del CO₂ del absorbente rico en CO₂ da lugar a la formación de una corriente de gas rica en CO₂ y un absorbente pobre en CO₂. El absorbente pobre en CO₂ puede incluir todavía algo de CO₂, pero en una concentración inferior a la del absorbente rico en CO₂ que
- 30 entra en la columna de desorción (104). El flujo de gas rico en CO₂ se extrae a través de la primera salida (120), que es una salida de CO₂, y posteriormente puede comprimirse, enfriarse y licuarse para su inyección en una formación geológica (no mostrada). El absorbente pobre en
- 35 CO₂ se extrae a través de la segunda salida (122) y se recircula a la columna de absorción (102) a través de su segunda entrada (108). La temperatura necesaria del absorbente en la columna de desorción (104) suele ser superior a la de la columna de absorción (102), por lo que las corrientes pobres en CO₂ y ricas en CO₂ que circulan entre las dos columnas pueden
- 40 ponerse en contacto térmico en un intercambiador de calor (126) para mejorar la eficiencia energética global del proceso.

- El absorbente acuoso que circula entre las dos columnas suele estar expuesto a altas temperaturas, especialmente en la columna de desorción (104), y también a la presencia de
- 45 dioxígeno (O₂) que entra con los gases de combustión. En consecuencia, una parte de la amina de fórmula (I) se convierte en un producto de degradación que comprende imina de fórmula (II), tal como se desvela en el presente documento. En ausencia de cualquier intervención, la cantidad de imina aumentará con el tiempo, reduciendo la capacidad cíclica de
- 50 CO₂ del absorbente acuoso y, eventualmente, causando también problemas de funcionamiento, tales como la formación de espuma o la pérdida de masa y la transferencia de calor, debido al aumento de viscosidad de la disolución absorbente.

Así pues, el proceso (100) incluye una sección de regeneración que comprende un mezclador (128) y una unidad de separación de fases (130). Una parte del absorbente rico en CO₂ que

sale de la columna de absorción (102) a través de la segunda salida (112) se desvía a la unidad de regeneración como corriente de regeneración (132), donde se pone en contacto con un disolvente orgánico (134) en el mezclador (128). El disolvente orgánico es hidrófobo y se selecciona por su capacidad para extraer selectivamente la imina de fórmula (II) del absorbente acuoso, tal como se desvela en el presente documento. El mezclador (128) proporciona suficiente turbulencia y tiempo de contacto para permitir un alto grado de extracción de la imina en el disolvente orgánico. La corriente mezclada (136) que sale del mezclador se transfiere a continuación a la unidad de separación de fases (130), por ejemplo, un decantador de funcionamiento continuo, donde se separan las fases orgánica y acuosa inmiscibles. La fase acuosa, que es el absorbente rico en CO₂ empobrecido de imina extraída en la fase orgánica, sale de la unidad de separación como una corriente regenerada (138). La corriente regenerada (138) puede contener imina residual, pero en menor concentración que en la corriente de regeneración (132). La corriente regenerada se combina con el absorbente pobre en CO₂ que sale de la columna de desorción (104) a través de su salida (122), y así se vuelve a unir al bucle primario de disolución absorbente que circula en el proceso. Como se representa en la Figura 1, la fase acuosa es la fase de menor densidad que se separa en una capa superior en la unidad de separación de fases (130), como es de esperar cuando se usan disolventes orgánicos con una gravedad específica superior a la del agua (tal como el diclorometano). Sin embargo, se apreciará que la fase acuosa puede ser en cambio la fase de mayor densidad si se usa un disolvente orgánico con gravedad específica menor que el agua (tal como el tolueno).

Se considera ventajoso retirar absorbente rico en CO₂ para su regeneración, ya que la mayor fuerza iónica inducida por la absorción de CO₂ aumentará la diferencia de polaridad entre las fases y, por tanto, la eficacia de la extracción de imina. Además, el absorbente regenerado puede añadirse preferentemente a la disolución pobre en CO₂ que sale del reactor de desorción (104). Esto evita el arrastre de cualquier disolvente orgánico residual presente en el absorbente regenerado a la corriente de gas rica en CO₂. Por el contrario, al menos parte del disolvente orgánico residual puede eliminarse del absorbente en la columna de absorción (102). Sin embargo, se apreciará que el absorbente para la regeneración puede en principio ser retirado de, y devuelto a, cualquier lugar adecuado en el bucle primario.

También se apreciará que el tamaño requerido de la corriente de regeneración (132), en relación con el flujo de absorbente que circula en el bucle primario del proceso, dependerá de la tasa de degradación esperada y del nivel de producto de degradación que puede tolerarse en el absorbente. Al minimizar la tasa de degradación, se puede reducir el tamaño del flujo desviado para la regeneración. Por lo tanto, es particularmente preferible que el absorbente acuoso comprenda, además de la amina de fórmula (I), otra base, tal como una amina terciaria o impedida que tenga un pK_a mayor que una amina de fórmula (I), como se desvela en el presente documento. La proporción de absorbente acuoso desviado para regeneración (por pasada) puede ser, por tanto, pequeña en relación con el absorbente total en circulación, tal como menos del 5 %, o menos del 2 %, o menos del 1 %. Basándose en estimaciones de la tasa de degradación obtenidas en experimentos de absorción de CO₂ a escala piloto, se considera que la concentración de la imina de fórmula (II) en el absorbente de trabajo puede mantenerse por debajo del 2 % en peso regenerando continuamente alrededor del 0,1 % del absorbente que circula en el bucle primario.

Una corriente orgánica que contiene imina (140) sale de la unidad de separación de fases (130). Opcionalmente, esta corriente se trata en una unidad de reaminación integrada (142) para convertir al menos una parte de la imina de fórmula (II) contenida en amina de fórmula (I). La amina así recuperada se recircula entonces a través de una corriente de retorno de amina (144) al bucle absorbente primario. Alternativamente, la corriente orgánica que contiene imina (140) puede procesarse para recuperar sólo el disolvente orgánico, procesarse por lotes (o fuera de las instalaciones) para regenerar la amina, o desecharse como residuo.

Si está presente, la unidad integrada de reaminación (142) puede comprender una unidad de hidrólisis en la que la corriente orgánica que contiene imina (140) se pone en contacto con una fase acuosa acidificada. De este modo, la imina se hidroliza para formar un equivalente de amina de fórmula (I) y un equivalente de aldehído de fórmula (III), tal como se describe en el presente documento. Después de la separación de fases, la fase acuosa que ahora contiene amina regenerada se devuelve, a través de la corriente de retorno de amina (144), al bucle absorbente primario. La fase orgánica que contiene aldehído puede procesarse posteriormente, in situ o fuera de las instalaciones, en modo discontinuo o continuo, para convertir el aldehído en amina de fórmula (I) mediante aminación reductora y/o para recuperar el disolvente orgánico, o desecharse como residuo.

En un aspecto de la invención se proporciona un proceso para eliminar CO₂ gaseoso de una mezcla gaseosa que incluye: i) hacer circular un absorbente líquido que comprende al menos una amina de fórmula (I) entre una etapa de absorción de CO₂ y una etapa de desorción de CO₂, en donde: (a) la etapa de absorción comprende poner en contacto una mezcla gaseosa que comprende CO₂ con una forma pobre en CO₂ del absorbente líquido para formar una forma rica en CO₂ del absorbente líquido y una mezcla gaseosa pobre en CO₂, b) la etapa de desorción comprende desorber CO₂ de la forma rica en CO₂ del absorbente líquido para formar la forma pobre en CO₂ del absorbente líquido y una mezcla gaseosa rica en CO₂, y (c) la al menos una amina de fórmula (I) se degrada de tal manera que el absorbente líquido comprenda la al menos una amina de fórmula (I) y un producto de degradación de la misma que comprende al menos una imina de fórmula (II); y ii) regenerar el absorbente líquido según cualquiera de las realizaciones desveladas en el presente documento.

Otras aplicaciones

Se prevé que la química de degradación selectiva de las aminas de fórmula (I) pueda aplicarse también en procesos de absorción de gases distintos del CO₂, por ejemplo, otros gases ácidos como H₂S o SO_x. Dichos gases podrían absorberse junto con CO₂ o a partir de corrientes de gas libres de CO₂.

En un conjunto de realizaciones, la amina de fórmula (I) se usa para eliminar el dióxígeno. Por lo tanto, la amina de fórmula (I) se añade a una composición líquida en una cantidad suficiente para reaccionar con el dióxígeno no deseado que entra en la composición, evitando o inhibiendo así otras reacciones de oxidación no deseadas en la composición líquida. Una vez que la composición líquida comprende un nivel elevado de imina de fórmula (II), la composición puede regenerarse mediante los métodos desvelados en el presente documento. La composición líquida a la que se añade la amina de fórmula (I) puede ser un absorbente que contenga aminas para aplicaciones de captura de CO₂, incluyendo absorbentes convencionales, tales como absorbentes basados en monoetanolamina (por ejemplo, MEA al 30 %).

EJEMPLOS

La presente invención se describe con referencia a los siguientes ejemplos. Debe entenderse que los ejemplos son ilustrativos y no limitativos de la invención descrita en el presente documento.

Las abreviaturas químicas usadas en la memoria descriptiva tienen el siguiente significado.

AMPy : (aminometil)piridina
 2-AMPy : 2-(aminometil)piridina
 3-AMPy : 3-(aminometil)piridina
 4-AMPy : 4-(aminometil)piridina

MEA: monoetanolamina

AMP : 2-amino-2-metil-1-propanol

5 Ejemplo 1: Pruebas en planta piloto usando absorbente acuoso que contiene 6 mol/l de 3-AMPy

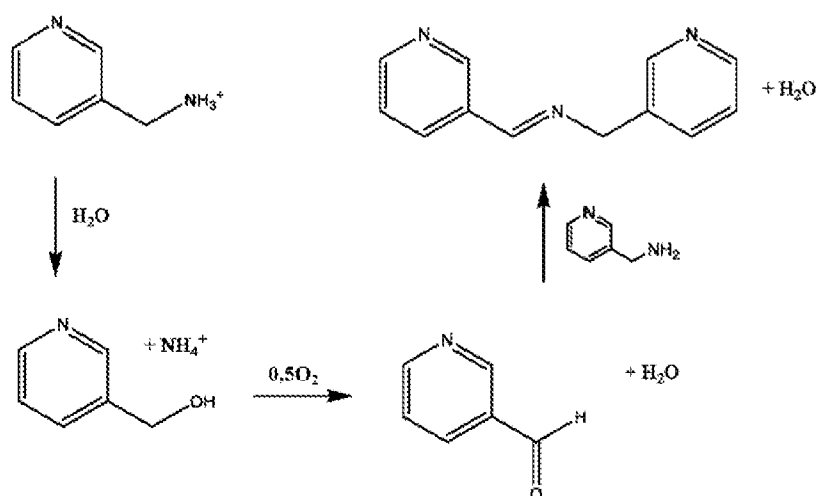
10 Se han llevado a cabo ensayos en planta piloto ampliados usando una planta de captura de CO₂ de 0,4 toneladas/día situada en una central eléctrica de lignito, configurada con una columna de absorción (102), una columna de desorción (104) y un intercambiador de calor (126) sustancialmente como se muestra en la Figura 1. La planta de captura funcionaba con un rebufa gas de combustión de caudal 80 m³/h directamente procedente de la central eléctrica.

15 Se realizó una campaña con 6 mol/l de 3-AMPy acuoso (61 % en peso de 3-AMPy y 39 % en peso de agua) durante aproximadamente 1500 horas (63 días). Durante el funcionamiento se evaluó el rendimiento de la planta en términos de necesidad de energía del calderín y se controló la degradación de la amina. También se identificó y caracterizó el producto de degradación dominante formado. Se alcanzaron unos consumos mínimos del calderín de 2,9 y 2,6 GJ/tonelada de CO₂ sin y con el uso de la configuración del proceso de división rica en frío, respectivamente. Esto se compara con 3,4 GJ/tonelada de CO₂ para 5 mol/l de monoetanolamina (MEA) en ambas configuraciones. En la configuración de división rica en frío, una parte del absorbente rico en CO₂ que sale de la columna de absorción (102) evita el intercambiador de calor (126) y entra en la columna de desorción (104) a un nivel superior al de la entrada de la parte calentada del absorbente rico en CO₂. Esto elimina el vapor de agua y de amina y reduce el trabajo del condensador en la columna de desorción.

25 En las pruebas de laboratorio realizadas en condiciones de degradación acelerada, se observó que el producto de degradación dominante formado era un dímero de imina de 3-AMPy. Durante la campaña se controló la pérdida de amina y la formación de imina mediante espectroscopia de infrarrojos (IR) y cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Análisis adicionales de muestras de plantas mediante espectroscopia de RMN ¹³C y ¹H confirmaron que la imina previamente identificada era el principal producto de degradación en la planta.

30 La Figura 2 muestra la tendencia de la concentración de aminas e iminas durante la campaña de la planta piloto.

35 Durante la prueba en la planta piloto, se investigó en el laboratorio el mecanismo de reacción de degradación descomponiendo la reacción global en las posibles transformaciones químicas individuales y comprobando si se producían. El mecanismo determinado procede a través de una molécula de 3-AMPy protonada y la pérdida de un ion amonio seguida de oxidación. El mecanismo completo de degradación de 3-AMPy a una imina vía reacción con oxígeno se muestra en el siguiente esquema.



Ejemplo 2. Ensayos en planta piloto usando absorbente acuoso que contiene 3 mol/l de 3-AMPy y 3 mol/l de AMP

- 5 Basándose en el mecanismo de degradación del esquema anterior, se consideró que si 3-AMPy se formulaba con una base más fuerte para reducir la formación de 3-AMPy protonado durante la absorción de CO₂, se podría suprimir su degradación. Se eligió 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) como amina para la formulación, ya que tiene la basicidad requerida y se sabe que es robusta en aplicaciones de captura de CO₂. El AMP no reacciona directamente con el
- 10 CO₂, sino que actúa como base para aceptar preferentemente los protones liberados cuando reacciona el 3-AMPy. Las simulaciones indicaron que las concentraciones usadas en el absorbente de 3 mol/l de 3-AMPy acuoso y 3 mol/l de AMP eran óptimas para reducir la degradación y mantener el rendimiento de la captura.
- 15 Se llevó a cabo una campaña en una planta piloto con absorbente acuoso que contenía 3 mol/l de 3-AMPy y 3 mol/l de AMP (32 % en peso de 3-AMPy, 26 % en peso de AMP y 42 % en peso de agua) durante 5000 horas. Fue posible realizar una campaña mucho más larga ya que la degradación del absorbente fue mucho más lenta que la del absorbente del Ejemplo 1. Se obtuvieron los mismos requisitos energéticos del calderín que en el Ejemplo 1. La Figura 3
- 20 muestra las concentraciones de 3-AMPy, AMP e imina a lo largo de la campaña. La tasa de formación de imina fue inferior en varios órdenes de magnitud a la observada en el ensayo del Ejemplo 1. Además, la tasa global de degradación fue inferior a la observada en el Ejemplo 2. Además, la tasa global de degradación resultó ser 10 veces más lenta de lo esperado para 5 mol/l de MEA (véase el Ejemplo 3).

25 La formación del dímero de imina, y la inhibición de la degradación mediante el uso de un coabsorbente de amina más básico que esto permite, es una propiedad única de los sistemas amino (C1)aromáticos y, en particular, de los heteroaromáticos sustituidos con aminometilo. La (aminoalquil)piridina con cadenas puente más largas como etilo y propilo entre el grupo amino

30 y piridina no forma la imina y se degrada por pérdida de cadena y mecanismos más tradicionales que forman productos que no pueden recuperarse o regenerarse fácilmente a la amina inicial.

Ejemplo 3. Comparación del absorbente de los Ejemplos 1 y 2 con MEA

- 35 La planta piloto también funcionó con 5 mol/l (30 % en peso) de monoetanolamina acuosa (MEA) durante aproximadamente 500 horas. Esto permitió identificar las tasas óptimas del calderín para cada absorbente mediante un estudio paramétrico. Estos valores óptimos de calderines y tasas de degradación de aminas se muestran en la siguiente tabla y corresponden
- 40 a la configuración estándar de la planta (sin división rica). Obsérvese que la información sobre

la degradación de la MEA procede de la bibliografía, ya que sólo se usó durante un corto periodo de tiempo en la planta piloto.

	5 mol/l de MEA	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Consumo del calderín (GJ / tonelada de CO ₂)	3,4	2,9	2,9
Tasa de degradación de amina (kg / tonelada de CO ₂)	1,5*	23	0,16
*Tasa de degradación tomada del libro P. Feron, Absorption-Based Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide, Elsevier (2016).			

- 5 Se sabe que la degradación oxidativa de la monoetanolamina produce ácidos orgánicos (por ejemplo, ácido fórmico y oxálico) y una amplia variedad de otros productos, muchos de los cuales son muy solubles en la disolución acuosa absorbente. Así pues, los productos de degradación no son fácilmente recuperables o regenerables para formar monoetanolamina.

10

Ejemplo 4. Otras bases para inhibir la degradación de (aminometil)piridinas

- Como se muestra en el Ejemplo 2, la presencia de AMP en la composición absorbente inhibió la formación de la imina producida por dimerización del derivado de AMPy formado en la absorción de CO₂. También pueden usarse en esta función otras bases, incluidas las aminas de mayor pKa de ácido conjugado que la (aminometil)piridina. Las bases preferidas son las aminas terciarias y estéricamente impedidas que son estables y proporcionan un protón aceptor en la absorción de CO₂. El pKa medio de la 2-(aminometil)piridina, 3-(aminometil)piridina y 4-(aminometil)piridina a 25 °C es de 8,6.

20

- Las bases adecuadas suelen tener un pKa al menos 0,25 unidades superior al pKa de las (aminometil)piridinas, es decir, unas 0,25 unidades superior a 8,6 (esto representa una selectividad 2,5 veces mayor para los protones). Entre los ejemplos de aminas terciarias y con impedimentos estéricos, sales de carbonato y sales de aminoácidos adecuados incluyen los especificados en la tabla siguiente junto con el pKa del ácido conjugado a 25 °C.

25

Base	pKa a 25 °C
2-amino-1-propanol	9,5
2-amino-2-metil-1-propanol	9,7
Piperidina	11,1
2-piperidinilmetanol	10,1
3-piperidinilmetanol	10,4
4-piperidinilmetanol	10,6
2-piperidiniletanol	10,5
4-piperidiniletanol	10,6
2-(dimetilamino)etanol	9,2
bicarbonato potásico	10,3
glicinato sódico	9,6
taurato potásico	9,1
alaninato sódico	9,7

Ejemplo 5. Extracción del dímero de imina en disolventes orgánicos

- 30 Se tomó una muestra del absorbente acuoso, que inicialmente había contenido 3 mol/l de 3-AMPy y 3 mol/l de 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), después de 3800 horas

(aproximadamente 158 días) de funcionamiento en la campaña de la planta piloto descrita en el Ejemplo 2. A pesar de la estabilidad mejorada de la disolución como resultado del AMP, es evidente a partir de la Figura 3 que el producto de degradación del dímero de imina estaba presente en cantidades significativas (aproximadamente 0,2 mol/litro) para este momento.

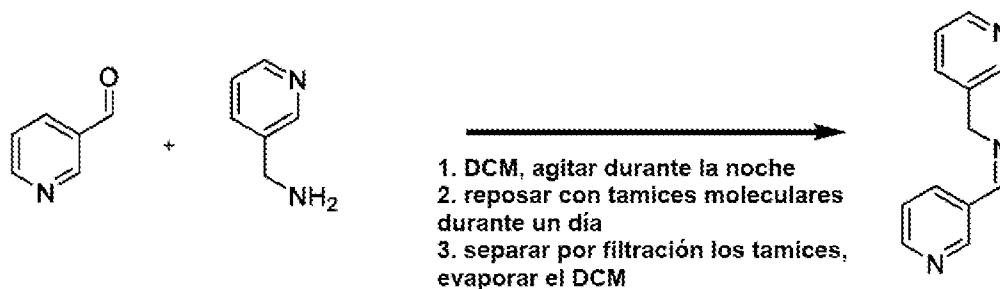
Se agitaron enérgicamente volúmenes iguales de muestra y diclorometano en un embudo de separación y se dejó que se produjera la separación de fases. A continuación, se recogieron las dos fases y se analizaron por separado mediante CG-EM. Las Figuras 4 y 5 muestran los cromatogramas de gases de las fases orgánica y acuosa, respectivamente, con los picos identificados por espectrometría de masas mediante comparación con bibliotecas de espectros de referencia. Se observó que el producto de degradación de la imina estaba presente casi exclusivamente en la fase orgánica, mientras que los absorbentes de la amina permanecían casi exclusivamente en la fase acuosa.

También se extrajeron muestras del mismo absorbente acuoso con volúmenes iguales de tolueno o acetato de etilo. Las fases orgánicas tras la extracción con diclorometano, tolueno y acetato de etilo se analizaron por RMN ¹³C. En los tres casos, los espectros confirmaron la extracción satisfactoria y selectiva del dímero de imina en la fase orgánica.

Ejemplo 6. Efecto de la regeneración sobre la viscosidad

Otra muestra del absorbente acuoso, que inicialmente había contenido 3 mol/l de 3-AMPy y 3 mol/l de 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) y que se tomó después de aproximadamente 5000 horas (aproximadamente 208 días) de funcionamiento en la campaña de la planta piloto descrita en el Ejemplo 2, se extrajo con diclorometano como se describe en el Ejemplo 5. Como resultado de la extracción, la viscosidad de la muestra se redujo desde 9,9 mPa.s hasta 6,0 mPa.s (medida a 40 °C usando un instrumento LOVIS 2000 ME de Anton Parr). En comparación, la viscosidad del absorbente fresco, sin CO₂, era de 4,7 mPa.s. El efecto de la reducción de la viscosidad es mejorar el rendimiento del absorbente en la planta gracias a unas mejores propiedades de flujo y a una menor resistencia a la transferencia de masa.

Para confirmar el impacto del producto de degradación de la imina en la viscosidad, la imina se sintetizó artificialmente y se aisló según el esquema que se muestra a continuación.

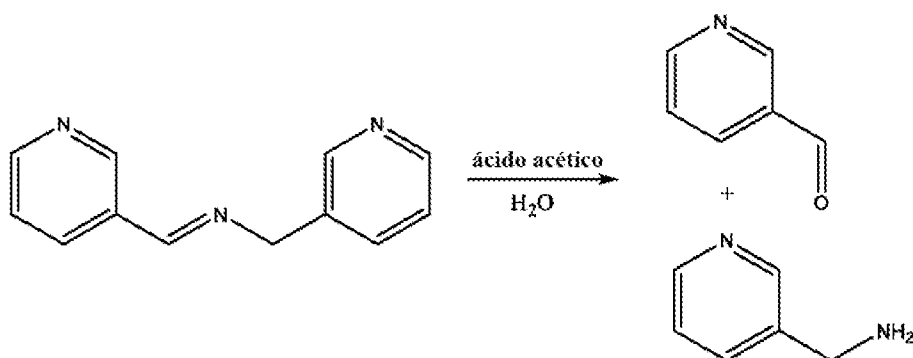


La imina sintetizada (estructura confirmada por espectroscopia IR) se añadió al absorbente fresco y se midió el impacto en la viscosidad (medida a 40 °C usando un LOVIS 2000 ME de Anton Parr). La viscosidad de la disolución aumentó con la concentración de imina sintética añadida.

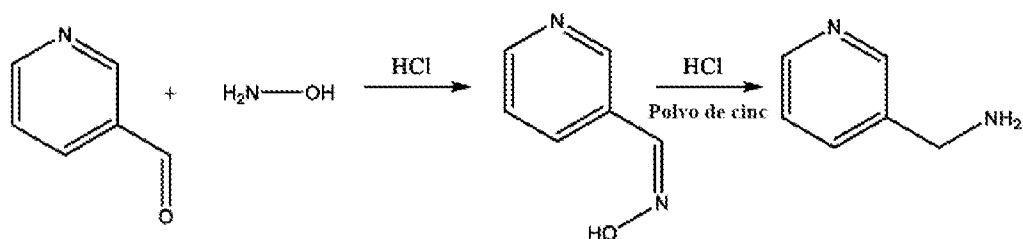
Ejemplo 7. Regeneración de 3-AMPy a partir del producto de degradación de imina

Una muestra del absorbente acuoso, que inicialmente había contenido 3 mol/l de 3-AMPy y 3 mol/l de 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) y se tomó después de aproximadamente 3800 horas (aproximadamente 158 días) de funcionamiento en la campaña de la planta piloto

descrita en el Ejemplo 2. La muestra se agitó con un volumen igual de diclorometano (DCM) en un embudo de separación durante 1 minuto. A continuación, se dejó que las fases se separaran y cada fase se recogió por separado. El producto de degradación de la imina, ahora en el DCM, se convirtió en 3-AMPy mediante un procedimiento de dos etapas, que proporcionó sucesivamente un primer equivalente y un segundo equivalente de 3-AMPy por mol de la imina. En el primer paso, se añadieron dos equivalentes de ácido acético y agua en exceso a la disolución de DCM del dímero de imina, y se agitó vigorosamente a temperatura ambiente durante 24 horas. El dímero de imina es inestable en condiciones acuosas ácidas, por lo que se hidrolizó para formar moléculas de 3-AMPy y aldehído según el siguiente esquema.



La mezcla agua/DCM resultante se dispuso en un embudo de separación y, tras la separación de fases, las fases de agua y DCM se recogieron por separado. El 3-AMPy permaneció en la fase acuosa y el aldehído en la fase DCM. A continuación, el aldehído se convirtió en otra porción de 3-AMPy agitando la disolución de DCM/aldehído durante 2 horas a temperatura ambiente con hidroxilamina y ácido clorhídrico (HCl) en etanol para formar una oxima. A continuación, se añadió una pequeña cantidad de polvo de cinc (Zn) y se continuó agitando durante 2 horas, reduciendo posteriormente la oxima a la amina. La reacción se desarrolla según el esquema siguiente. El polvo de Zn se eliminó por filtración y el DCM y el etanol por evaporación rotatoria. La formación de 3-AMPy puro se confirmó por RMN ¹H.



Ejemplo 8. Degradación oxidativa de bencilamina

Se investigó la degradación oxidativa de bencilamina (BZA), otra amina de fórmula (I), usando condiciones de degradación acelerada diseñadas para simular la degradación a largo plazo en un proceso de captura de gas. Se dispuso una disolución de 10 ml de 1 mol/l de BZA en un recipiente Fischer-Porter. El recipiente se selló y el espacio de cabeza restante se llenó con CO₂ (1 bar) y O₂ (9 bar). La fase líquida del recipiente se agitó mediante una barra de agitación magnética y se calentó a 55 °C mediante inmersión en un baño de agua durante 10 días. A continuación, se tomó una muestra y se analizó mediante espectroscopia de RMN ¹³C (Bruker Avance 400). El espectro resultante, representado en la Figura 6, mostró claramente la formación de una cantidad considerable de la correspondiente imina de fórmula (II) a partir del pico característico C=N a 160,57 ppm y el pico N-C a 93,66 ppm. Basándose en las áreas de pico relativas, aproximadamente el 41 % de la BZA se había convertido en imina.

Ejemplo 9. Extracción del dímero de imina por absorción en sólido

Se tomó una muestra del absorbente acuoso, que inicialmente había contenido 3 mol/l de 3-AMPy y 3 mol/l de 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), después de 5000 horas (aproximadamente 208 días) de funcionamiento en la campaña de planta piloto descrita en el Ejemplo 2. A pesar de la estabilidad mejorada de la disolución como resultado del AMP, el producto de degradación del dímero de imina estaba presente en cantidades significativas (aproximadamente 0,35 mol/litro) para este momento.

Amberlite XAD-2, una resina de copolímero de poliestireno reticulado hidrófobo, se lavó 3 veces en agua desionizada seguida de 3 lavados en diclorometano (DCM). Las perlas lavadas se mezclaron con la muestra absorbente que había sido expuesta a 5000 horas de gas de combustión. La mezcla se agitó durante 2 horas para permitir que los componentes hidrófobos se adhirieran a la resina polimérica. La mezcla se filtró para eliminar la parte soluble en agua del absorbente de amina degradado. Las perlas se lavaron con agua y ésta se añadió al filtrado. A continuación, las perlas se lavaron con 3 porciones de DCM, y el DCM recogido se evaporó parcialmente.

La Figura 7 muestra los espectros de RMN ^{13}C de (a) la muestra antes del contacto con Amberlite, (b) el filtrado acuoso y (c) el residuo del lavado con DCM. El pico característico de la imina cerca de 160 ppm está claramente presente en el lavado con DCM y prácticamente ausente en el filtrado acuoso, lo que indica que la mayor parte de la imina fue extraída por Amberlite. Se extrajo muy poca amina en las perlas y se arrastró al lavado con DCM, como demuestra la ausencia de picos cerca de 42 ppm (estos picos están presentes en los espectros de la muestra y del filtrado acuoso). Con el lavado de la imina adsorbida de Amberlite en DCM, puede seguir procesándose de la misma manera que la imina extraída por extracción líquido-líquido.

Ejemplo 10. BZA y 3-AMPy como secuestrante de oxígeno de sacrificio

La dietanolamina (DEA) es una alcanolamina de bajo coste usada industrialmente para aplicaciones de separación de CO_2 , que se sabe que se degrada en presencia de O_2 . Se investigó el efecto de la 3-aminometilpiridina (3-AMPy) y la bencilamina (BZA) en la degradación de la DEA usando condiciones de degradación acelerada diseñadas para simular la degradación a largo plazo en un proceso de captura de gas. Para ello, se prepararon las siguientes disoluciones de DEA: i) 6 mol/l de DEA; ii) 5,9 mol/l de DEA y 0,1 mol/l de BZA; y iii) 5,9 mol/l de DEA y 0,1 mol/l de 3-AMPy. Cada disolución (10 ml) se dispuso en un recipiente Fischer-Porter. Los recipientes se sellaron y el espacio de cabeza restante de los recipientes se llenó con CO_2 (1 bar) y O_2 (9 bar). La fase líquida en los recipientes se agitó mediante barras agitadoras magnéticas y se calentó a 55 °C por inmersión en un baño de agua durante 115 horas.

A continuación, se tomaron muestras y se analizaron mediante espectroscopia de RMN ^{13}C (Bruker Avance 400). Los espectros resultantes se representan en la Figura 8. Los espectros muestran claramente la formación de una cantidad considerable de DEA degradada (pico en 67 ppm) para la disolución con sólo DEA (Figura 8c) en comparación con la disolución no degradada (Figura 8d). Para las disoluciones que contienen pequeñas cantidades de BZA o 3-AMPy esta degradación no se ha producido (Figuras 8b y 8a, respectivamente). La falta de degradación de DEA en presencia de 0,1 mol/L de BZA o 0,1 mol/L de 3-AMPy demuestra que estas aminas se han degradado selectivamente evitando así la degradación de la DEA.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de regeneración de un absorbente líquido, que comprende:

- 5 poner en contacto el absorbente líquido con un medio hidrófobo, en donde el absorbente líquido comprende al menos una amina de fórmula (I) y un producto de degradación del mismo que comprende al menos una imina de fórmula (II):



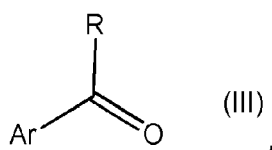
10 donde cada Ar es independientemente un grupo aromático y cada R se selecciona independientemente de hidrógeno, un grupo organilo y NH₂; y extraer selectivamente el producto de degradación en o a través del medio hidrófobo.

- 15 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en donde el medio hidrófobo es un disolvente orgánico, opcionalmente seleccionado del grupo que consiste en disolventes de hidrocarburos aromáticos, disolventes que contienen oxígeno y disolventes halogenados.

- 20 3. Un proceso según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que comprende además separar el absorbente líquido del medio hidrófobo y recircular el absorbente líquido a una corriente de absorbente líquido en un proceso de absorción de gas.

- 25 4. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además convertir el producto de degradación extraído para formar al menos una amina regenerada de fórmula (I).

- 30 5. Un proceso según la reivindicación 4, en donde la conversión comprende hidrolizar la imina para formar una primera cantidad de amina regenerada de fórmula (I) y un compuesto de fórmula (III):



- 35 y en donde el proceso comprende opcionalmente además convertir el compuesto de fórmula (III) para formar una segunda cantidad de amina regenerada de fórmula (I) mediante aminación reductora.

6. Un proceso según la reivindicación 4 o la reivindicación 5, que comprende además recircular la amina regenerada a una corriente de absorbente líquido en un proceso de absorción de gas.

- 40 7. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el absorbente líquido es una composición acuosa que comprende al menos 10 % en peso de agua.

- 45 8. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el absorbente líquido comprende al menos una base adicional seleccionada de aminas terciarias, aminas impedidas, sales de carbonato, sales de aminoácido y mezclas de las mismas que tienen un pK_a mayor que la amina de fórmula (I).

- 5 9. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el absorbente líquido comprende al menos una amina alifática como absorbente, opcionalmente en donde la amina alifática se selecciona de aminas primarias o secundarias no impedidas y alcanolaminas, y opcionalmente en donde una relación molar de la amina alifática con respecto al total combinado de los compuestos de fórmula (I) y fórmula (II) en el absorbente líquido es superior a 2:1.
- 10 10. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el absorbente líquido comprende dióxido de carbono absorbido, y en donde el proceso comprende además opcionalmente al menos uno de (i) obtener el absorbente líquido, para el contacto con el medio hidrófobo, a partir de una corriente de salida de líquido de una columna de absorción de dióxido de carbono, y (ii) devolver el absorbente líquido, después de extraer el producto de degradación, a una corriente de salida de una columna de extracción de dióxido de carbono.
- 15 11. Un proceso según la reivindicación 10, en donde el dióxido de carbono absorbido constituye al menos el 0,2 % en peso, preferiblemente al menos el 1 % en peso, más preferiblemente al menos el 10 % en peso, del absorbente líquido.
- 20 12. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el absorbente líquido comprende la imina de fórmula (II) en una cantidad de al menos el 1 % en peso antes del contacto con el medio hidrófobo, y/o en donde la extracción del producto de degradación en o a través del medio hidrófobo reduce la cantidad de imina de fórmula (II) a menos de 0,5 % en peso en el absorbente líquido.
- 25 13. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde cada R es un hidrógeno y en donde cada Ar se selecciona del grupo que consiste en 2-piridilo, 3-piridilo, 4-piridilo y fenilo.
- 30 14. Un método de absorción de dióxido de carbono de una corriente de gas que contiene dióxido de carbono, comprendiendo el método:

poner en contacto la corriente de gas con un absorbente líquido que comprende al menos una amina de fórmula (I), en donde la amina de fórmula (I) se degrada formando un producto de degradación que comprende al menos una imina de fórmula (II):



en donde cada Ar es independientemente un grupo aromático y cada R se selecciona independientemente de hidrógeno, un grupo organilo y NH₂; y
regenerar el absorbente líquido mediante un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

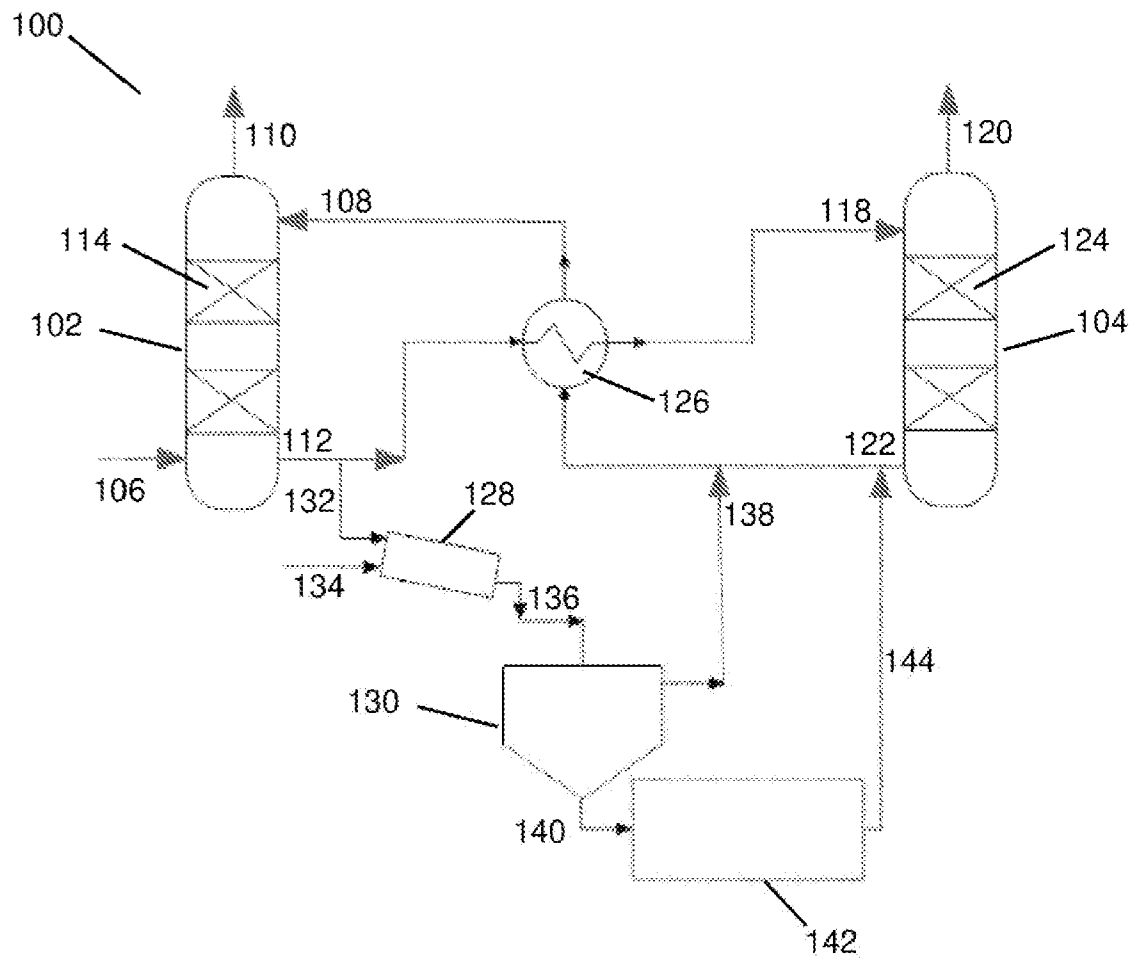


Figura 1

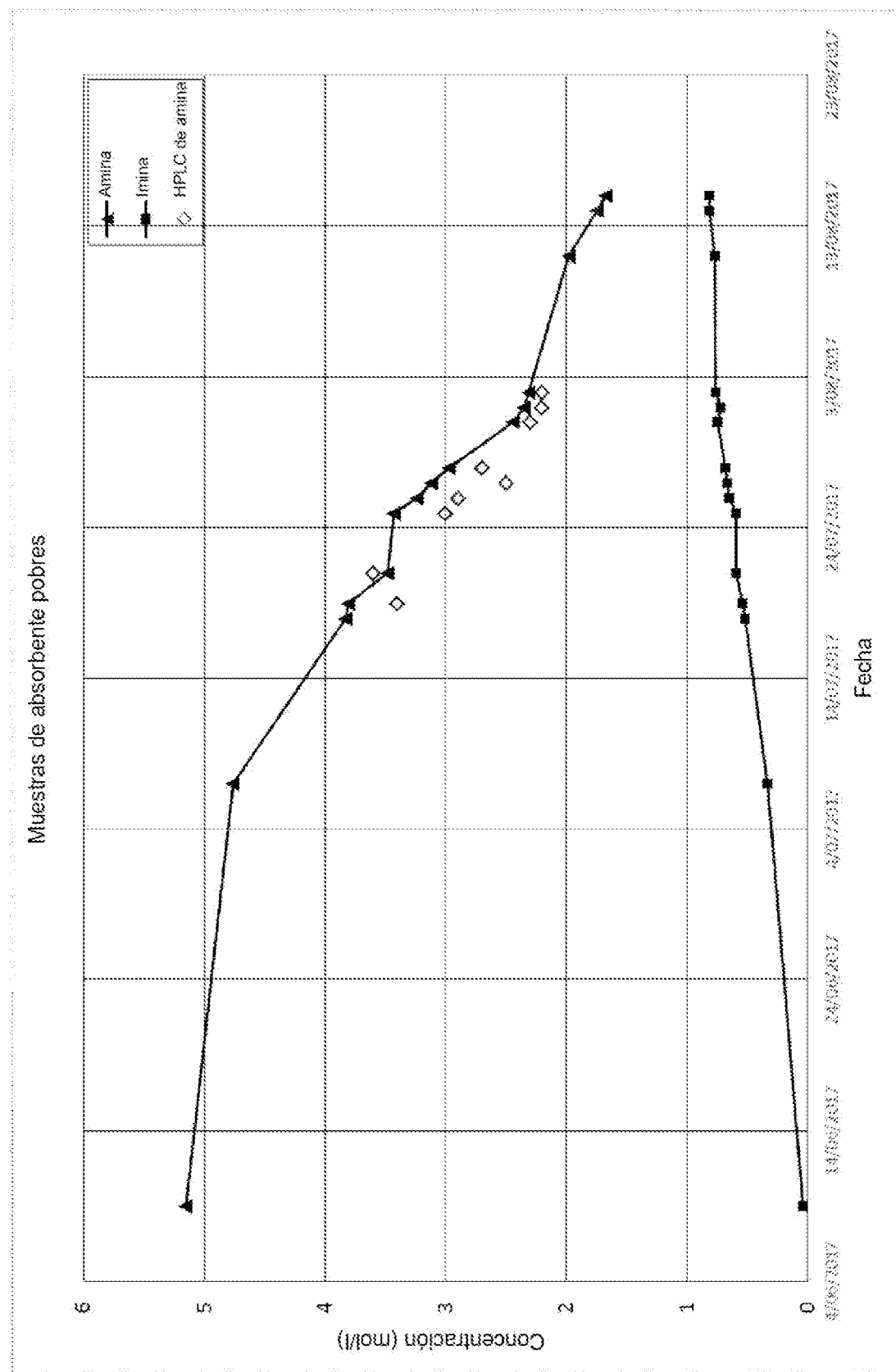


Figura 2

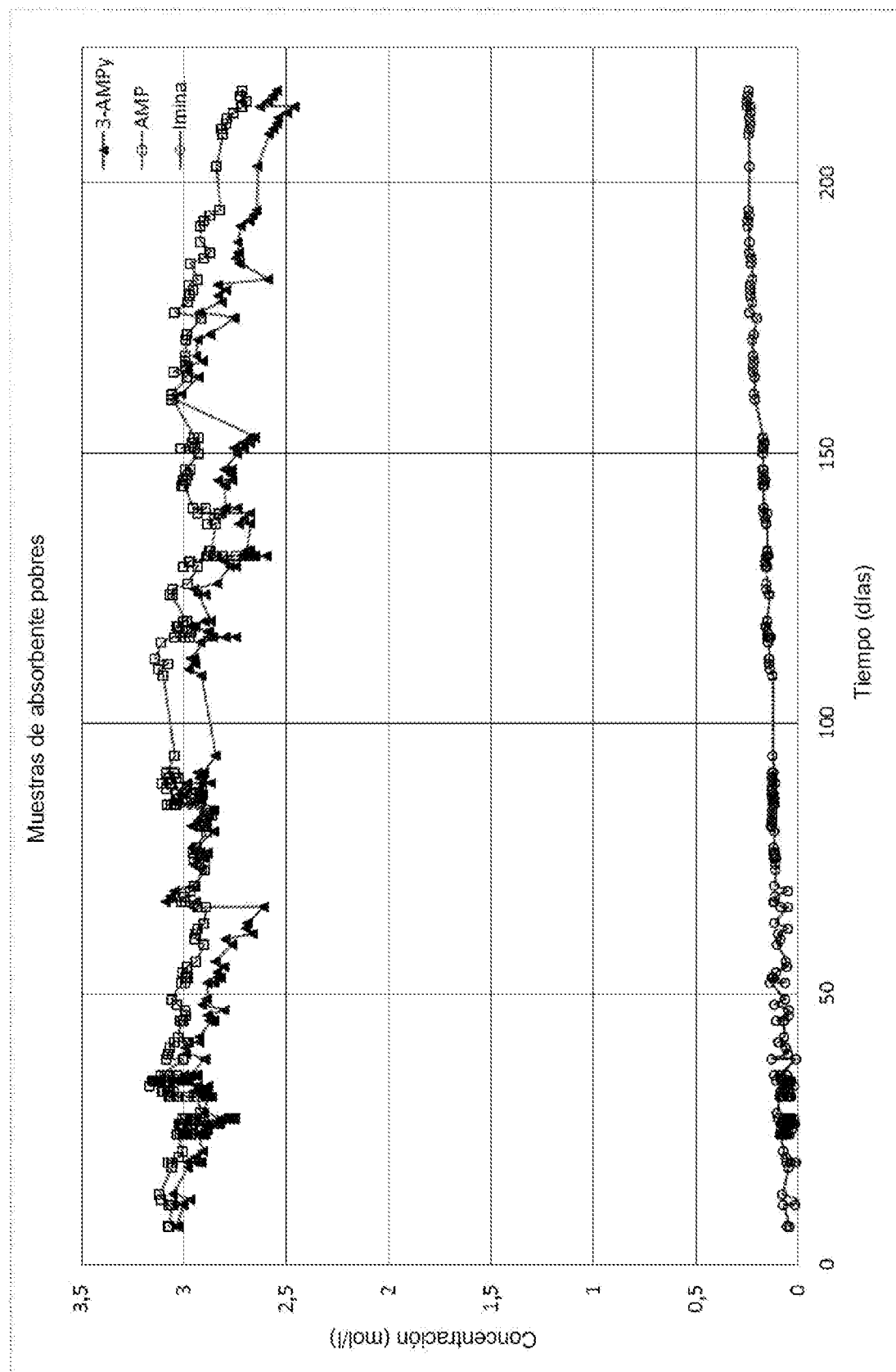


Figura 3

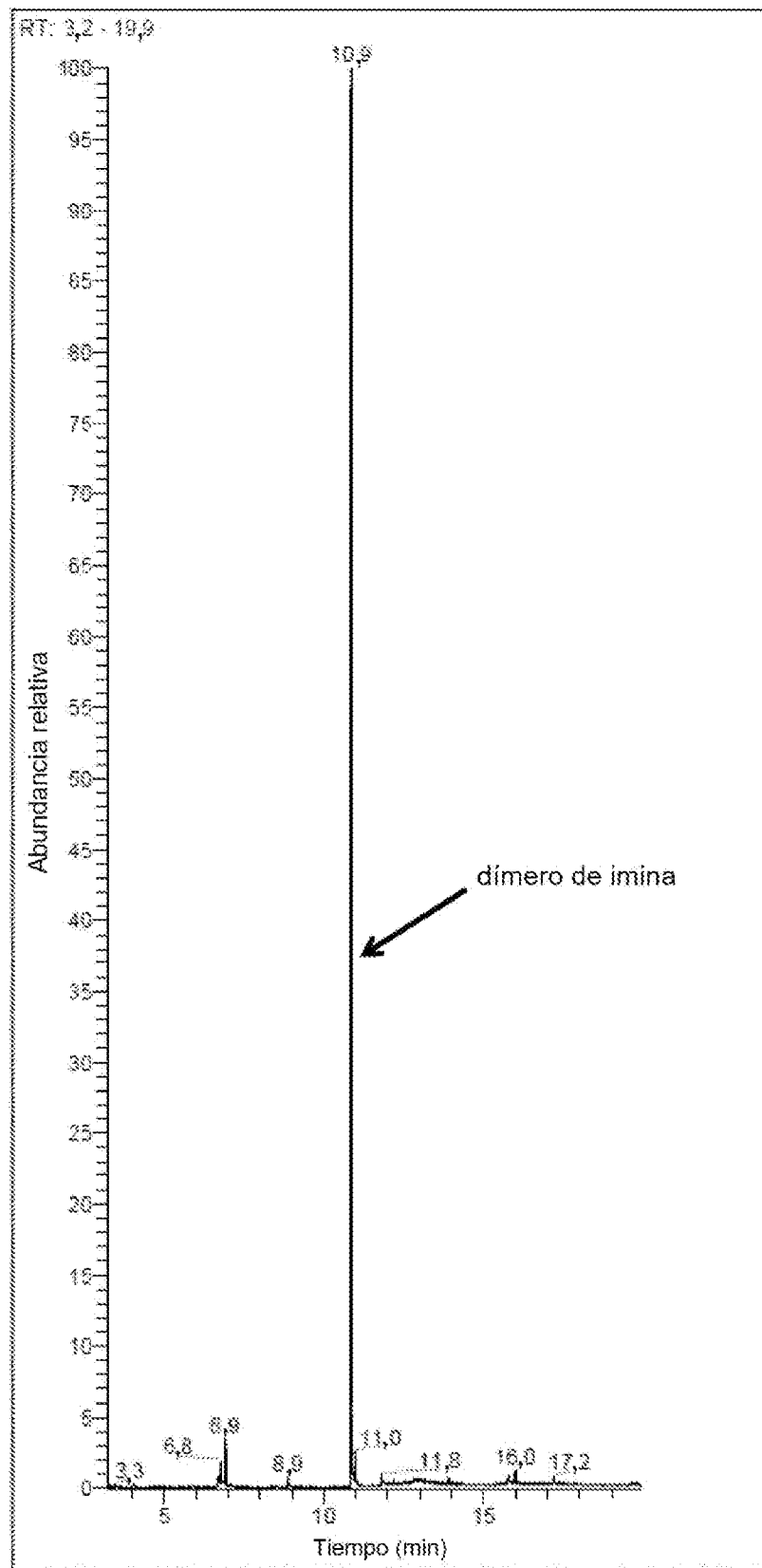


Figura 4

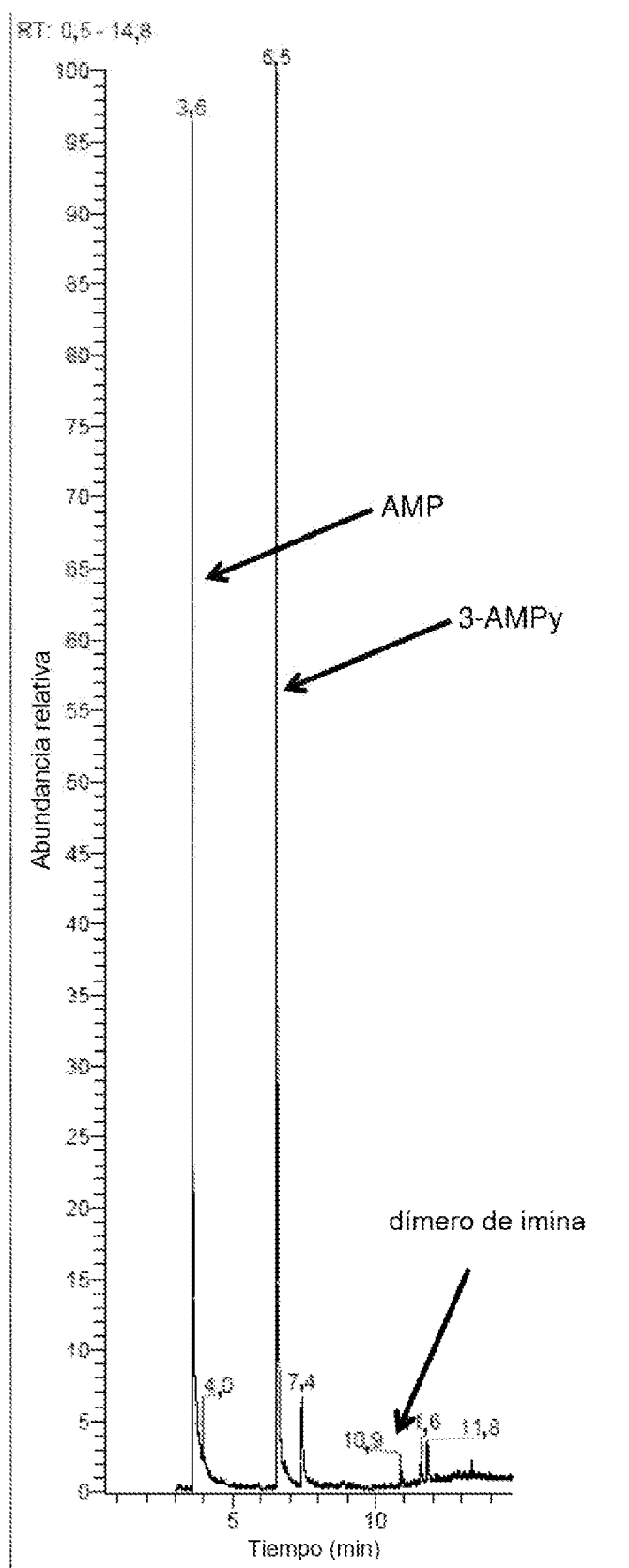


Figura 5

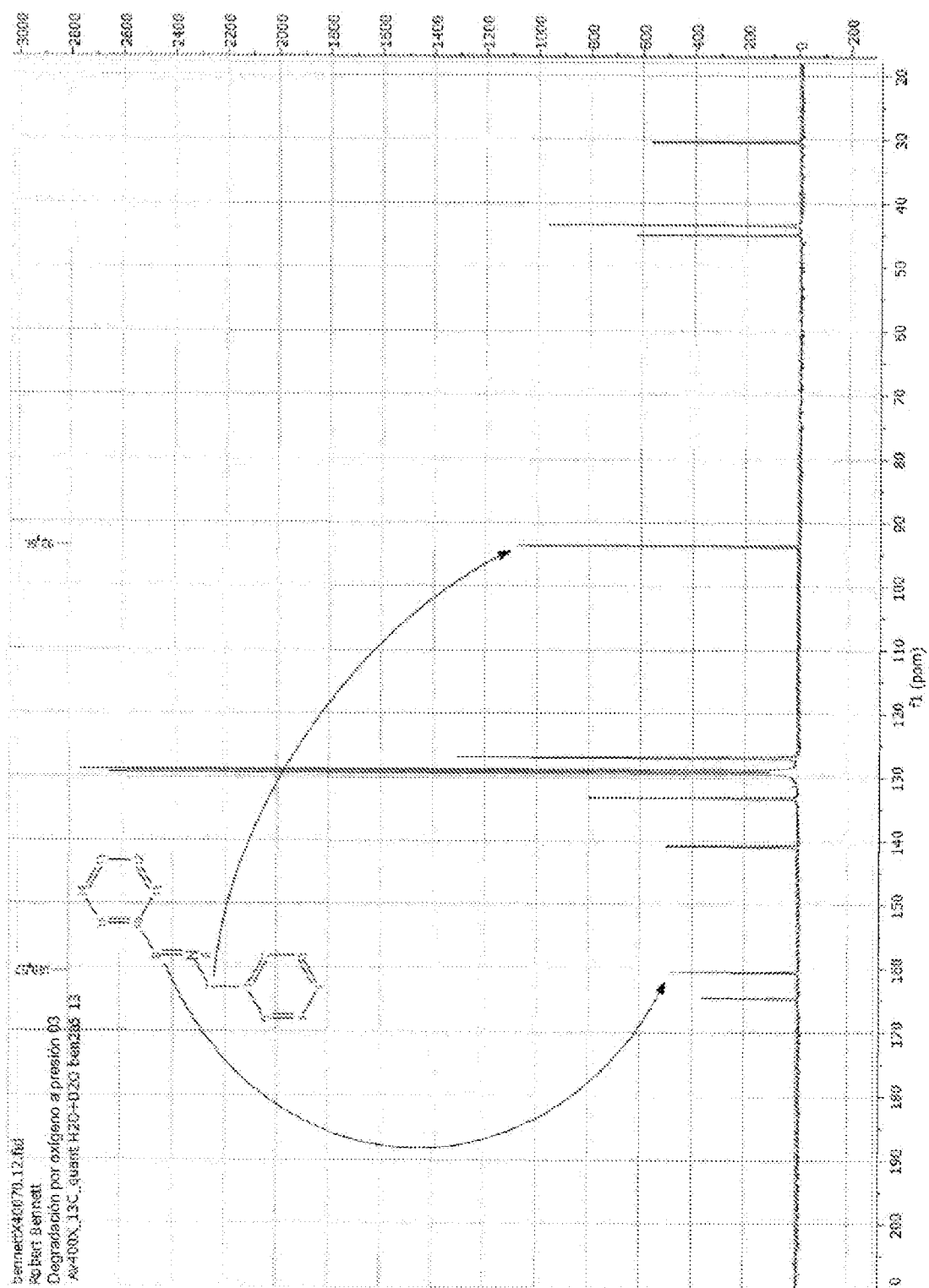


Figura 6

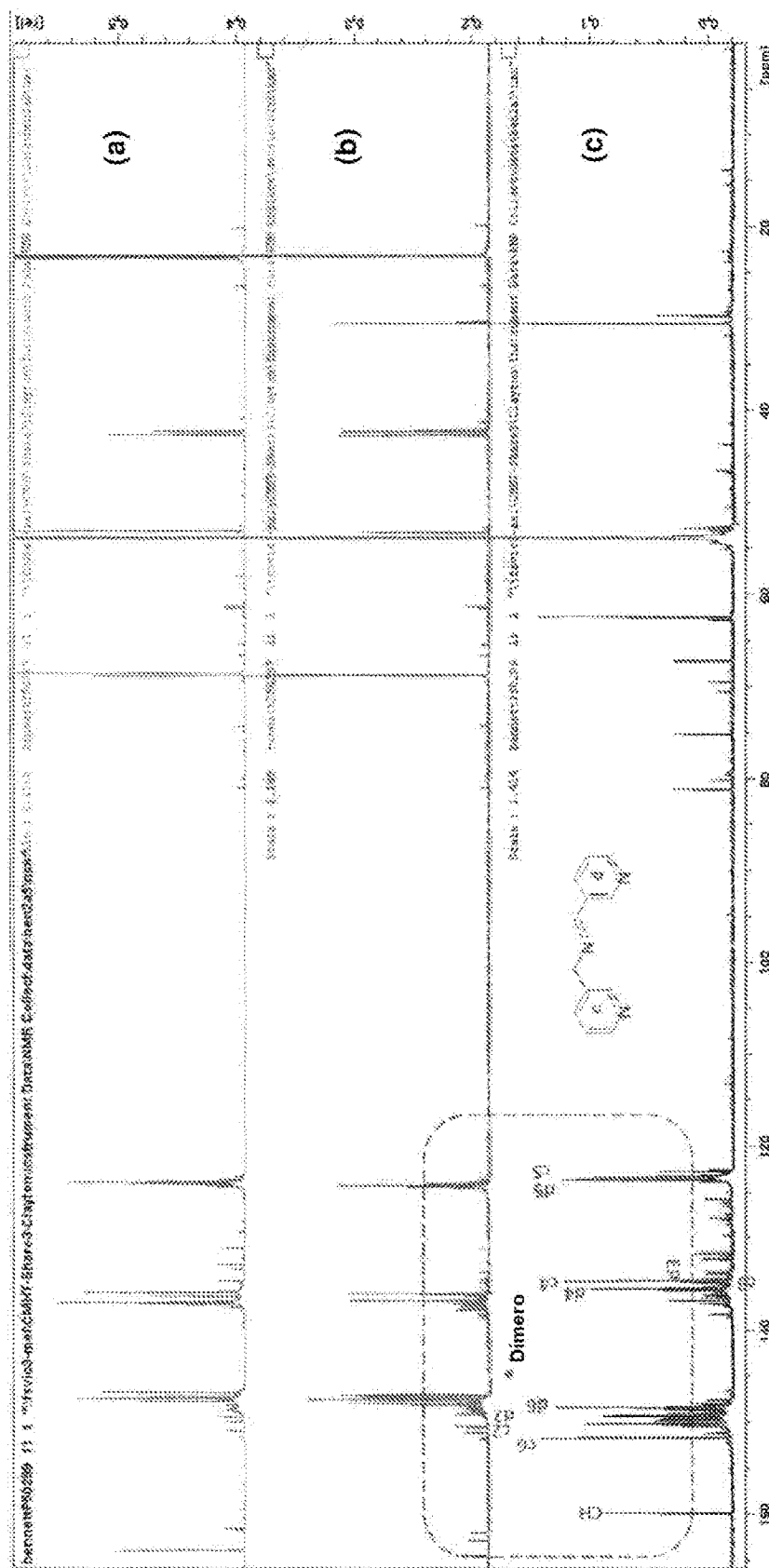


Figura 7

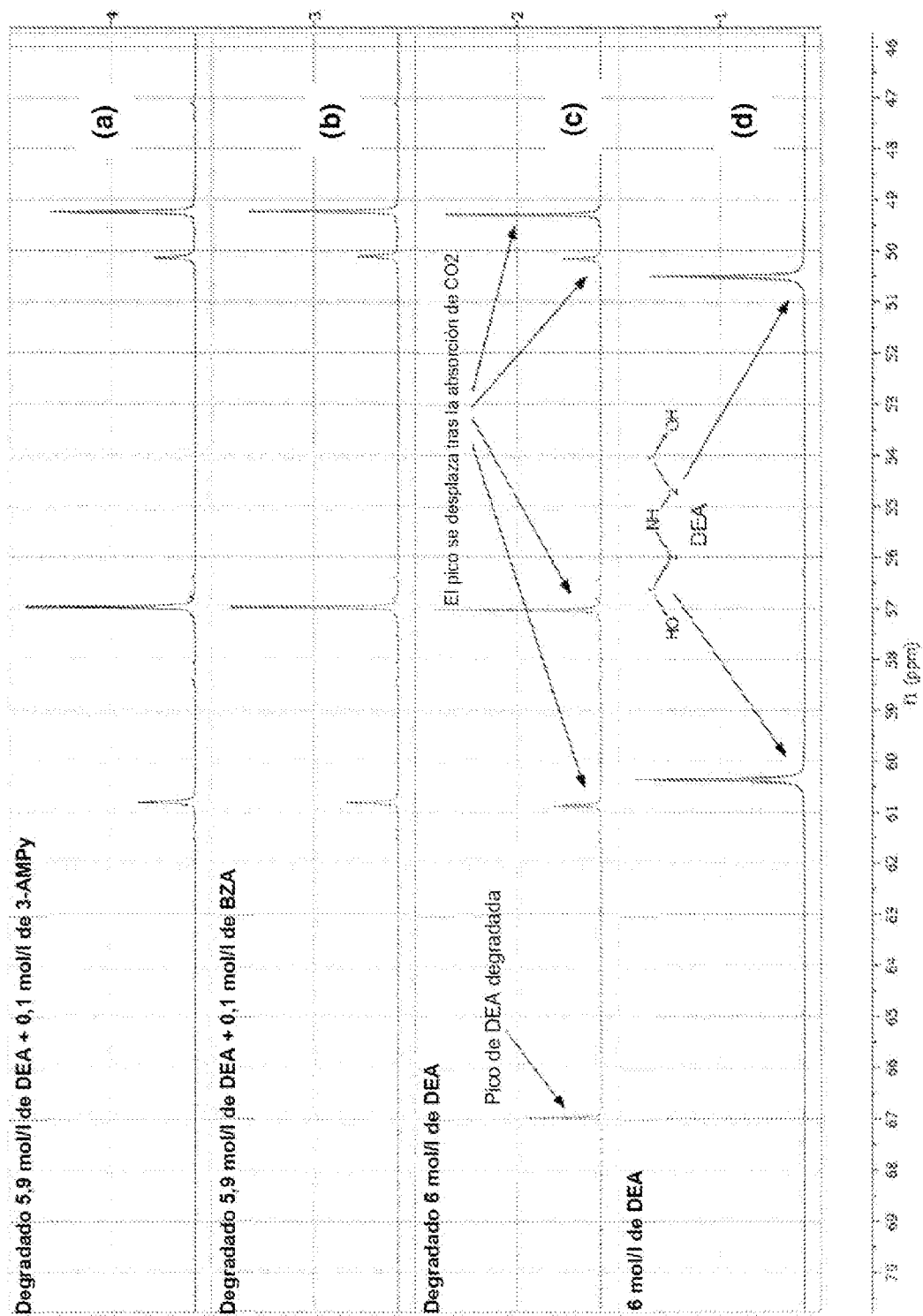


Figura 8