



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 496**

51 Int. Cl.:
B01D 53/22 (2006.01)
E21B 43/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02757601 .6**
96 Fecha de presentación : **05.09.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1434642**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.07.2004**

54 Título: **Separación a alta presión de un gas de múltiples componentes.**

30 Prioridad: **07.09.2001 US 318087 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.08.2011

73 Titular/es:
EXXONMOBIL UPSTREAM RESEARCH COMPANY
P.O. Box 2189
Houston, Texas 77252-2189, US

72 Inventor/es: **Thomas, Eugene, R.;**
Deckman, Harry, W.;
Victory, Donald, J.;
Chance, Ronald, R. y
Oelfke, Russell, H.

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 363 496 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

Separación a alta presión de un gas de múltiples componentes

5 CAMPO DE LA INVENCIÓN

La invención se refiere a un procedimiento para la separación de gases y, más específicamente, se refiere a la separación de uno o más componentes a partir de una corriente de gas de múltiples componentes utilizando una membrana semipermeable.

10

ANTECEDENTES

Muchas corrientes de gases contienen grandes cantidades de gases ácidos tales como dióxido de carbono, que han de separarse de los componentes más valiosos en el gas. Una corriente de gas de este tipo es gas natural procedente de la producción de pozos, el cual se utiliza ampliamente como combustible y como un material bruto básico en las industrias petroquímicas y de otros procesos químicos. Mientras que la composición del gas natural puede variar ampliamente de un campo a otro, muchas reservas de gas natural contienen porcentajes relativamente bajos de hidrocarburos (menor que 40%, por ejemplo) y altos porcentajes de gases ácidos, principalmente dióxido de carbono, pero también sulfuro de hidrógeno, sulfuro de carbonilo, disulfuro de carbono y diversos mercaptanos. La separación de los gases ácidos procedentes de la producción de pozos es deseable para proporcionar un gas natural acondicionado o dulce, seco, ya sea para ser suministrado a un gaseoducto, para la recuperación de líquidos del gas natural, para la recuperación de helio, para la conversión en un gas natural líquido o para el desecho de nitrógeno. Estos gases ácidos separados están disponibles para el tratamiento, la secuestración o eliminación. Los gases ácidos han sido re-inyectados, por ejemplo, en una formación subterránea para la eliminación, y en formaciones portadoras de hidrocarburos para la recuperación de hidrocarburos.

Se ha propuesto y se ha puesto en práctica a escala comercial un cierto número de procedimientos para la recuperación o separación de dióxido de carbono a partir de corrientes de gas. En la práctica, estos procedimientos se producen a presiones de alimentación inferiores a 1200 psia (82,8 bar). Los procedimientos varían ampliamente, pero, en general, implican una cierta forma de absorción de disolvente, adsorción sobre un sorbente poroso, destilación o difusión a través de una membrana semipermeable.

Las membranas son barreras delgadas que permiten el paso preferente de determinados componentes de una mezcla de gases de múltiples componentes. La mayoría de las membranas se puede separar en dos tipos: porosas y no porosas. Las membranas porosas separan gases en base a su tamaño molecular y/o adsorción diferencial mediante pequeños poros en la membrana. Las membranas de separación de gases utilizadas en aplicaciones de gas natural son a menudo no porosas o asimétricas y separan gases en base a la solubilidad y difusividad. Estas membranas tienen típicamente una capa microporosa, una de cuyas caras está cubierta con una delgada "piel" o capa superficial no porosa. La separación de las mezclas de gases a través de una membrana asimétrica se produce en su piel, mientras que el sustrato microporoso proporciona resistencia mecánica a la membrana.

En un procedimiento de separación mediante membrana típico, un gas se introduce en el lado de alimentación de un módulo que está separado en dos compartimientos por parte de la membrana permeable. La corriente de gas fluye a lo largo de la superficie de la membrana y los componentes más permeables del gas atraviesan la barrera de la membrana a una velocidad mayor que los componentes de permeabilidad más baja. Después de contactar con la membrana, se elimina el contacto de la corriente residual de gas de alimentación agotada, el retenido, con la membrana mediante una salida adecuada en el lado del compartimiento de alimentación del módulo. Se elimina el contacto del gas con la otra cara de la membrana, el permeado, con la membrana a través de una salida separada. A la corriente de permeado procedente de la membrana puede aludirse como que está "enriquecida" en los componentes más fácilmente permeables con relación a la concentración de los componentes fácilmente permeables en la corriente de retenido. Al retenido también se puede aludir como que está "agotado" de los componentes fácilmente permeables. Mientras que la corriente de permeado puede representar el producto deseado, en la mayoría de los procedimientos de permeación de gas natural, el producto deseado es la corriente de retenido, y la corriente de permeado comprende contaminantes tales como CO₂ u otros gases ácidos.

Mientras que la selección de una membrana adecuada implica típicamente muchos factores, dos factores

importantes son (1) la capacidad de la membrana de resistir las condiciones a la que puede ser sometida durante la operación de separación, y (2) una separación selectiva adecuada de uno o más gases deseados a un flujo (caudal) suficientemente elevado. Membranas de separación que exhiben una elevada selectividad pero un bajo flujo no son atractivas, ya que requieren una gran superficie de separación específica de la membrana. De manera similar, membranas de separación que exhiben un flujo adecuadamente elevado pero una selectividad indeseablemente baja tampoco son adecuadas para la aplicación práctica. Membranas de separación prácticas son aquellas que tienen la capacidad de mantener un comportamiento deseado de flujo y de selectividad a lo largo de un período de tiempo prolongado en entornos operativos adversos.

Sistemas de membrana para separar CO₂ de corrientes de gas natural se diseñan típicamente para que reciban a la corriente de gas natural a presión elevada para evitar los costes asociados con la compresión de la corriente de gas a un nivel de presión mayor. Si la presión del gas producida es superior a aproximadamente 1.200 psia (82,8 bar), la práctica convencional consiste en reducir la presión de alimentación para evitar el daño de la membrana. Un ejemplo ilustrativo de un procedimiento de separación mediante membrana se describe en la patente de EE.UU. 5.411.721 (Doshi et al.), que utiliza un sistema de membranas para proporcionar una corriente de retenido a alta presión, rica en metano, y una corriente de permeado a baja presión, rica en CO₂. Doshi et al. se aprovechan de la elevada presión del gas en la cabeza del pozo como fuerza impulsora para la separación mediante membrana, haciendo pasar gas de alimentación a un sistema de membranas a presiones "de 500 psia a aproximadamente 2.000 psia o mayores" (34 a 138 bar). En contraposición con la invención descrita en esta patente, Doshi et al. no se ocupan de llevar a cabo una separación mediante membrana a alta presión a temperaturas elevadas y no se ocupan de proporcionar un permeado a alta presión.

Un aspecto importante de cualquier procedimiento de tratamiento de gas natural es el económico. El gas natural se trata típicamente en elevados volúmenes, haciendo que incluso ligeras diferencias en la eficacia del proceso sean muy significativas en la selección de la tecnología del proceso. La capacidad de llevar a cabo una separación de gases ácidos a elevada presión puede aumentar esa eficacia y tiene un gran impacto sobre la economía global del proceso de tratamiento. Algunas fuentes de gas natural, particularmente aquellas con concentraciones significativas de productos no hidrocarbonados, no son ahora económicas de producir debido a los costes del tratamiento. Existe una necesidad continua de procesos de tratamiento de gas natural mejorados que tengan una fiabilidad elevada y que representen una simplicidad de funcionamiento. Es particularmente deseable disponer de un proceso que pueda separar de forma eficaz CO₂ y otros gases ácidos del gas natural, de modo que la corriente de gas natural se encuentre a una presión lo más elevada posible para la subsiguiente eliminación o secuestración.

SUMARIO

La invención se refiere a un método para separar dióxido de carbono (CO₂) de una corriente de gas de múltiples componentes que comprende al menos CO₂ y al menos metano (C1). Una corriente de gas de múltiples componentes a una presión superior a 1.200 psia (82,8 bar) y a una temperatura por encima de 120°F (48,9°C), siendo la concentración de CO₂ en la corriente de gas de al menos 20 por ciento en moles, se hace pasar a un sistema de membranas que separa selectivamente al menos CO₂ de la corriente de gas de múltiples componentes en calidad de una corriente de permeado. La corriente de permeado tiene una presión de al menos el 20% de la presión de alimentación.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La invención y sus ventajas se comprenderán mejor haciendo referencia a los dibujos en los que números iguales identifican a partes iguales, y en los que:

La Fig. 1 es una representación diagramática de una realización de la invención que muestra un sistema de separación mediante membrana de una sola fase.

La Fig. 2 es una representación diagramática de una segunda realización de la invención que muestra tres fases en la separación mediante membrana.

La Fig. 3 es una representación diagramática de una tercera realización de la invención, similar a la segunda realización, que muestra el uso de corrientes de permeado comprimidas para proporcionar

calentamiento a al menos uno de los módulos de membrana utilizados en el proceso de separación.

Los dibujos ilustran realizaciones específicas de poner en práctica el procedimiento de esta invención. No se pretende que los dibujos excluyan del alcance de la invención otras realizaciones que son el resultado de modificaciones normales y esperadas de estas realizaciones específicas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

El método de la presente invención utiliza un sistema de separación mediante membrana que opera a presiones por encima de 1.200 psia (82,8 bar) y a temperaturas superiores a 120°F (48,9°C) para separar CO₂ a partir de una corriente de gas de múltiples componentes que comprende CO₂ y metano, para proporcionar una corriente de retenido a alta presión y una corriente de permeado a alta presión. En comparación con los sistemas de separación utilizados en el pasado, la invención reduce la energía requerida para procesar el gas de múltiples componentes, y reduce la cantidad de potencia de compresión requerida para llevar a cabo la separación y para producir un permeado y un retenido a alta presión. La invención se describirá con respecto al tratamiento de una corriente de gas natural que contiene CO₂; sin embargo, la invención no está limitada al tratamiento de gas natural.

En una realización, gas natural que contiene CO₂ en una concentración de al menos 20 por ciento en moles, preferiblemente de al menos 30 por ciento en moles, a una temperatura superior a 120°F (48,9°C) y una presión superior a 1.200 psia (82,8 bar) se hace pasar a una unidad de separación mediante membrana para proporcionar a la membrana una corriente de permeado presurizada, enriquecida en CO₂, preferiblemente al menos 60 por ciento en moles de CO₂ y, más preferiblemente, al menos 80 por ciento en moles de CO₂, a una presión de al menos 20% de la presión del gas natural, y una corriente de retenido presurizada, enriquecida en metano. La práctica de la presente invención se fundamenta en dos observaciones: (1) los factores de compresibilidad para corrientes de gas que contienen cantidades significativas de CO₂ (corriente de gas de alimentación y de permeado) son menores que el factor de compresibilidad para la corriente de retenido, dando como resultado un potencia de compresión global menor, y (2) un flujo mejorado de gases ácidos a través de una membrana semipermeable se puede obtener a presiones del gas de alimentación superiores a 1.200 psia (82,8 bar), si la temperatura del gas de alimentación se encuentra por encima de 120°F (48,9°C).

En esta patente, la expresión "gas natural" se refiere a un gas de múltiples componentes obtenido de un pozo de petróleo crudo (gas asociado) o de un pozo de gas (gas no asociado). La composición y la presión del gas natural pueden variar significativamente. Una corriente de gas natural típica contiene metano (C₁) en calidad de un componente significativo. El gas natural contendrá también típicamente etano (C₂), hidrocarburos de mayor peso molecular, uno o más gases ácidos y pequeñas cantidades de contaminantes tales como agua, nitrógeno, sulfuro de hierro, cera y petróleo crudo. La expresión "gas ácido" en esta memoria descriptiva significa uno o más compuestos seleccionados del grupo que comprende dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, sulfuro de carbonilo, disulfuro de carbono y mercaptanos.

Factor de compresibilidad

Antes de proseguir con la descripción detallada, se proporcionan principios básicos de la compresibilidad de gases para ayudar al lector a entender la invención.

La relación entre la presión, el volumen y la temperatura de un gas puede expresarse por la Ley de los Gases Ideales, que se establece como $PV = nRT$, en que:

P = presión del gas
 V = volumen del gas
 n = número de moles del gas
 R = la constante universal del gas (la cual, como es conocido, varía en cierto modo dependiendo del volumen y la temperatura)
 T = temperatura absoluta del gas.

Si la ecuación se expresa en unidades inglesas, la presión se da en libras por pulgada cuadrada absoluta (psia), el volumen se da en pies cúbicos y la temperatura se da en grados R (grados Fahrenheit más 459,7).

5 La Ecuación de los Gases Ideales no da resultados exactamente correctos en la práctica real, ya que las moléculas de gas interactúan una con otra. Las moléculas de gas, cuando se comprimen, se empaquetan de forma mucho más densa que la predicha por la Ecuación de los Gases Ideales, debido a fuerzas intermoleculares y al tamaño molecular y la forma. Para corregir esto, a la Ecuación de los Gases Ideales se puede agregar un término añadido, el factor de compresibilidad, z . Este es un factor adimensional, el cual refleja el carácter no ideal del gas particular que está siendo medido, a las condiciones de temperatura y presión particulares.

10 A la presión atmosférica o presiones manométricas de unas pocas veces 7 bar (unas pocas libras por pulgada cuadrada (psi)), el factor de compresibilidad está lo suficientemente próximo a 1,0 para la mayoría de los gases como para que se pueda ignorar, permitiendo el uso de la Ley de los Gases Ideales sin el término añadido z . Sin embargo, en los casos en los que existen presiones de más de unas pocas veces 7 bar (unos pocos cientos de psi), el término z puede ser lo suficientemente distinto de 1,0 como para que deba ser incluido con el fin de dar resultados correctos en la Ecuación de los Gases Ideales. El factor z es importante para determinar la cantidad de potencia de compresión requerida en los procesos de separación de gases. Incrementos en el factor z aumentan la energía requerida para el bombeo o la compresión para almacenar un volumen estándar dado de un gas.

20 De acuerdo con el teorema de van der Waals, la desviación de un gas natural de la Ley de los Gases Ideales depende de lo alejado que esté el gas de su temperatura crítica y presión crítica. Así, se han definido los términos T_r y P_r (conocidos como temperatura reducida y presión reducida, respectivamente) en que

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

$$P_r = \frac{P}{P_c}$$

25 en que:

T = la temperatura del gas en grados R
 T_c = la temperatura crítica del gas en grados R
 P = la presión del gas en psia
 30 P_c = la presión crítica del gas en psia

35 Se han calculado y están disponibles en manuales las presiones críticas y las temperaturas críticas para los gases puros. En los casos en los que esté disponible una mezcla de gases de composición conocida, se puede obtener una temperatura pseudo-crítica y una presión pseudo-crítica que se aplican a la mezcla, utilizando las medias de las temperaturas críticas y de las presiones críticas de los gases puros en la mezcla, pesados de acuerdo con el porcentaje molar de cada uno de los gases puros presentes.

40 Una vez que se conocen una temperatura pseudo-reducida y una presión pseudo-reducida, el factor de compresibilidad z se puede hallar mediante el uso de gráficos convencionales. Uno de estos es "Factores de Compresibilidad para Gases Naturales" por M. D. Standing y D. L. Katz, publicado en Engineering Data Book, Gas Processors Suppliers Association, 10ª edición, (Tulsa, Oklahoma, EE.UU.) 1987. Alternativamente, la compresibilidad se puede calcular directamente mediante ecuaciones de estado utilizando cualquier programa de ordenador adecuado y comercialmente disponible, que es familiar para los expertos en la técnica.

45 En el intervalo de temperaturas de 70°F a 300°F (21,1°C a 148,9°C) el metano tiene una temperatura reducida superior a 1,5. Utilizando gráficos u otros métodos para determinar el factor de compresibilidad, se puede determinar que la compresibilidad del metano oscila entre ligeramente por encima de 0,8 y aproximadamente 1,0. En este intervalo de temperaturas, el factor de compresibilidad aumenta con la temperatura creciente. A estas temperaturas, el metano tiene un factor de compresibilidad mínimo entre aproximadamente 2.000 y 2.500 psia (entre 138 y 172 bar), dependiendo de la temperatura.

50 CO₂ y otros gases ácidos tienen temperaturas y presiones críticas mayores que el metano. Corrientes de gas con cantidades significativas de gases ácidos pueden tener compresibilidades que son inferiores a 0,8 a condiciones de

funcionamiento típicas para el tratamiento del gas natural. Por lo tanto, gases de este tipo pueden requerir una potencia de compresión significativamente menor que un volumen equivalente de un gas natural con un menor porcentaje de CO₂. La presente invención aprovecha esta característica de compresibilidad a presiones superiores a aproximadamente 1.200 psia (83 bar) y temperaturas superiores a aproximadamente 120°F (48,9°C).

5

Gas denso

En una realización de esta invención, la corriente de alimentación de gas que comprende CO₂ y metano se proporciona en forma de un gas denso. La expresión “gas denso” se define para dar a entender que el gas tiene un factor de compresibilidad menor que aproximadamente 0,8. La presión mínima necesaria para que una mezcla gaseosa alcance el estado denso aumenta con el incremento de la temperatura y depende de la composición. Como ejemplo, sin limitar el alcance de la invención, para una corriente de alimentación de gas que contiene 70% de CO₂ y 30% de metano a 80°F (26,7°C), la presión de gas necesitaría exceder de aproximadamente 730 psia (50,3 bar) para que fuese una fase de gas denso, y la misma composición a 50°C (122°F) se necesitaría para que excediera de aproximadamente 1.700 psia (117 bar) para que estuviese en un estado denso.

15

El factor de compresibilidad del gas natural disminuye a medida que aumenta la concentración de CO₂. Por ejemplo, una mezcla de gases que contiene 30% de metano y 70% de CO₂ a una presión de 2.900 psia (200 bar) y una temperatura de 80°F (26,7°C) tiene un factor de compresibilidad de aproximadamente 0,51. Por otra parte, si la composición del gas contiene 70% de metano y 30% de CO₂, el factor de compresibilidad es aproximadamente 0,72 (expresándose todos los porcentajes en moles).

20

Permeación a través de membrana

La permeación de gases a través de una membrana se puede describir como el transporte global en masa de “gas penetrante” a través de la membrana, en que el gas penetrante se introduce a una presión mayor que la presión en la cara de permeado de la membrana. Típicamente, en el proceso de separación, la membrana que está siendo utilizada exhibe una selectividad mayor para un componente, por ejemplo el componente i, que para el otro, por ejemplo el componente j. El componente i permea más rápido que el componente j, por lo tanto con respecto a la alimentación, el permeado está enriquecido en el componente i y el retenido está enriquecido en el componente j.

30

Se describirán ahora las ecuaciones para la permeación de gas a través de una capa de separación, exenta de defectos, de una membrana que tiene una resistencia despreciable a la transferencia de masa en el soporte poroso. La ecuación de flujo básica para un gas de un solo componente que permea a través de la capa de separación es:

35

$$J_i = -B_i q_i (d\mu_i/dz) \quad (1)$$

en donde

J_i es el flujo de la especie de gas i,
 B_i es la movilidad de la especie de gas,
 q_i es la carga funcional de la especie de gas en la superficie de la membrana,
 μ_i es el potencial químico de la especie de gas,
 z es la distancia a través de la membrana.

40

Una aproximación de ingeniería, comúnmente utilizada, de la ecuación del flujo para un gas ideal en un punto a lo largo de la membrana se expresa como:

45

$$F_i = \frac{P_i}{l} S (y_{if} p_f - y_{ip} p_p) \quad (2)$$

en donde:

F_i es el caudal del componente i a través de la membrana,
 P es la permeabilidad, expresada, por ejemplo, en cm³ (STP).cm/cm².s.cmHg,

50

L es la anchura de la membrana, expresada, por ejemplo, en cm,
 S es la superficie específica de la membrana expresada en cm^2 ,
 y_{if} es la fracción molar del componente deseado en la cara de alimentación,
 y_{ip} es la fracción molar del componente deseado en la cara del permeado, y
 p_f y p_p son, respectivamente, la presión de la corriente de alimentación y del permeado.

Esta aproximación de ingeniería es rigurosamente correcta en límite de la ley de Henry para los gases ideales y un sistema de membrana en el que no existe una resistencia de transferencia de masa significativa ofrecida por el soporte o las capas limítrofes hidrodinámicas en las caras de alimentación y de permeado de la membrana. Los términos entre paréntesis representan la diferencia en presión parcial para el componente i entre las caras de alimentación y de permeado de la membrana. Esta diferencia es la fuerza de impulsión asumida para la separación.

Fugacidad

Para sistemas de gas a alta presión, el supuesto del comportamiento del gas ideal que representa la fuerza de impulsión es inadecuado. Para ser más termodinámicamente riguroso, las presiones parciales son corregidas por "coeficientes de fugacidad" que reflejan desviaciones del comportamiento del gas ideal. La ecuación para la fugacidad de un componente viene dada por:

$$f_i = y_i \phi_i p \quad (3)$$

en donde:

f_i es la fugacidad del componente i ,
 y_i es la fracción molar del componente i ,
 ϕ_i es el coeficiente de fugacidad del componente i , y
 p es la presión.

Para la mayoría de los gases reales, el coeficiente de fugacidad estará próximo a la unidad a bajas presiones. Sin embargo, a medida que aumenta la presión por encima de unos pocos cientos de libras por pulgada cuadrada, el coeficiente de fugacidad de los componentes con temperaturas más bajas reducidas (generalmente los componentes más pesados) puede ser tan pequeño como 0,2 o menos. El coeficiente de fugacidad de los componentes "más pesados" aumenta típicamente con la temperatura creciente y la presión decreciente. Los coeficientes de fugacidad de los componentes "más ligeros" puede mostrar el efecto opuesto.

Coefficientes de fugacidad pueden determinarse experimentalmente por personas expertas en la técnica. Preferiblemente, los coeficientes de fugacidad se determinan utilizando una ecuación de estado (EOS – siglas en inglés) tal como la EOS de Soave-Redlich-Kwong, comercialmente disponible, y la EOS de Peng-Robinson.

Marcando $\left(\frac{P}{I}\right)$ como la presencia eficaz, P_{eff} , y corrigiendo los gases no ideales al añadir coeficientes de fugacidad, la ecuación (2) se puede re-escribir como:

$$P_{eff} = F_i / S (y_{if} \phi_{if} p_f - y_{ip} \phi_{ip} p_p) \quad (4)$$

en donde:

P_{eff} es la permeancia eficaz del componente i , expresada, por ejemplo, en cm^3 (STP)/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$,
 F_i es el caudal del componente i -ésimo que sale del proceso en corrientes de permeado, expresado, por ejemplo, en $\text{cm}^3/\text{STP/s}$,
 S es la superficie específica de la membrana expresada, por ejemplo, en cm^2 ,
 p_f y p_p son, respectivamente, la presión de la corriente de alimentación y del permeado,
 ϕ_{if} es el coeficiente de fugacidad en la cara de alimentación para el componente deseado,

ϕ_{ip} es el coeficiente de fugacidad en la cara del permeado para el componente deseado,
 y_{if} es la fracción molar del componente (i) que penetra en la cara de alimentación, y
 y_{ip} es la fracción molar del componente (i) que sale en la cara del permeado.

5 Refundiendo la ecuación (4) en términos de flujo ($J = F/A$) y fugacidades, proporciona,

$$P_{eff} = \frac{J_i}{f_{if} - f_{ip}} \quad (5)$$

10 Una permeancia efectiva ideal, utilizando presiones parciales basadas en los gases ideales, se puede definir como

$$P_{eff}^{Ideal} = \frac{J_i}{y_{if} P_{if} - y_{ip} P_{ip}} \quad (6)$$

Esta permeancia eficaz ideal es la más habitualmente reseñada en la bibliografía.

15 La permeancia efectiva se reseña típicamente en GPUs (unidades de permeación de gases) que tiene las siguientes unidades:

$$GPU[i] = 10^{-6} \times \frac{\text{cm}^3 (STP)}{\text{cm}^2 \times \text{sec.} \times \text{cm. Hg}} \quad (7)$$

20 La permeancia efectiva puede ser una función de la temperatura, de las presiones operativas en las caras de alimentación y del permeado, de los caudales en las caras de alimentación y del permeado así como de las composiciones de la alimentación y del permeado. Permeancias efectivas en cada punto a lo largo de la membrana se pueden predecir a partir de un conocimiento fundamental de la resistencia de transferencia de masa para cada uno de los componentes que atraviesa la capa de separación, el soporte y las capas limítrofes hidrodinámicas adyacentes a la capa de separación y al soporte. Las permeancias efectivas también se pueden medir a través de experimentación. En un experimento en el que se determina la permeancia efectiva, el flujo a través de la membrana de un área conocida se mide bajo condiciones en las que la presión parcial del componente i-ésimo es conocido tanto en la cara de alimentación como del permeado.

30 En sistemas de separación a través de membrana que separan CO_2 en calidad del permeado de una corriente de alimentación a altas presiones, el caudal (F) de CO_2 aumenta con la fugacidad creciente para CO_2 en la corriente de alimentación y la fugacidad decreciente en la corriente de permeado. Dado que las fugacidades de los gases en un sistema de membrana puede variar a lo largo de un intervalo considerable dependiendo de la presión, temperatura y composición, el impacto de la fugacidad sobre el caudal de la membrana puede estimarse utilizando la ecuación (2) utilizando las siguientes etapas:

1. Determinar la permeancia efectiva de CO_2 , asumiendo un comportamiento de gas ideal;
2. Determinar el coeficiente de fugacidad de CO_2 en las condiciones de alimentación y de permeado;
3. Calcular la fuerza de impulsión ideal (IDF – siglas en inglés) a través de la membrana: $IDF = y_{if} P_f = y_{ip} P_p$;
- 40 4. Calcular la fuerza de impulsión real (RDF – siglas en inglés), teniendo en cuenta la fugacidad (ϕ): $RDF = y_{if} \phi_{if} P_f - y_{ip} \phi_{ip} P_p$;
5. Ajustar la permeancia efectiva de CO_2 mediante la relación de RDF/IDF ;
6. Modelar el comportamiento de la membrana en cada punto de la membrana utilizando la permeancia efectiva de CO_2 ajustada.

45 Con el fin de tener una elevada tasa de permeación de un componente dado, es deseable mantener una elevada fugacidad del componente en la cara de alimentación de la membrana. Para una membrana que permea CO_2 preferentemente a metano, esto significa mantener una elevada fugacidad de CO_2 , preferiblemente por encima de

0,7. Los coeficientes de fugacidad para los gases ácidos mezclados con gases de bajo peso molecular son típicamente menores que 1. Las Tablas 1 y 2 que figuran a continuación muestran los valores de fugacidad (ϕ) para CO₂ como una función de la temperatura, presión y composición, asumiendo una mezcla binaria con metano. Todos los porcentajes de composición son porcentajes en moles.

5

Tabla 1 – Coeficientes de fugacidad de CO₂ como una función de la presión y composición

Temperatura °F (°C)	Presión Psia (bar)	Φ a 70% de CO ₂	Φ a 50% de CO ₂	Φ a 30% de CO ₂	Φ a 1% de CO ₂
60 (15,6)	3.000 (207)	0,27	0,31	0,36	0,46
	2.000 (138)	0,36	0,42	0,48	0,57
	1.500 (103)	0,47	0,53	0,58	0,65
	1.000 (69)	0,65	0,67	0,7	0,75
	500 (34)	0,82	0,83	0,84	0,87
120 (48,9)	3.000 (207)	0,43	0,47	0,51	0,59
	2.000 (138)	0,55	0,58	0,62	0,68
	1.500 (103)	0,65	0,67	0,70	0,75
	1.000 (69)	0,76	0,77	0,79	0,82
	500 (34)	0,88	0,88	0,89	0,92
180 (82,2)	3.000 (207)	0,57	0,59	0,63	0,69
	2.000 (138)	0,67	0,70	0,72	0,77
	1.500 (103)	0,75	0,76	0,78	0,81
	1.000 (69)	0,83	0,83	0,85	0,87
	500 (34)	0,91	0,91	0,92	0,93
240 (115,6)	3.000 (207)	0,67	0,69	0,72	0,77
	2.000 (138)	0,76	0,77	0,79	0,82
	1.500 (103)	0,81	0,82	0,84	0,86
	1.000 (69)	0,87	0,88	0,89	0,90
	500 (34)	0,93	0,94	0,94	0,95
300 (148,9)	3.000 (207)	0,75	0,76	0,78	0,82
	2.000 (138)	0,82	0,83	0,84	0,87
	1.500 (103)	0,86	0,87	0,88	0,90
	1.000 (69)	0,90	0,91	0,91	0,93
	500 (34)	0,95	0,95	0,96	0,96

10

Tabla 2 – Coeficientes de fugacidad como una función de las presiones del permeado

Temperatura °F (°C)	Presión del permeado Psia (bar)	Φ a 95% de CO ₂ en el permeado
60 (15,6)	3.000 (207)	0,33
	2.000 (138)	0,41
	1.500 (103)	0,57
	1.000 (69)	0,78
	500 (34)	0,89
120 (48,9)	3.000 (207)	0,52
	2.000 (138)	0,63
	1.500 (103)	0,75
	1.000 (69)	0,85
	500 (34)	0,92
180 (82,2)	3.000 (207)	0,66
	2.000 (138)	0,74
	1.500 (103)	0,82
	1.000 (69)	0,89
	500 (34)	0,94
240 (115,6)	3.000 (207)	0,75

	2.000 (138)	0,81
	1.500 (103)	0,87
	1.000 (69)	0,92
	500 (34)	0,96
300 (148,9)	3.000 (207)	0,81
	2.000 (138)	0,85
	1.500 (103)	0,90
	1.000 (69)	0,94
	500 (34)	0,97

Los datos en las Tablas 1 y 2 demuestran que el coeficiente de fugacidad de CO₂ aumenta con una temperatura creciente, una presión decreciente y una composición de CO₂ decreciente.

5

Permeancia efectiva a partir de las propiedades del material

La permeancia efectiva se puede estimar a partir de las propiedades de transporte fundamentales de un material por parte de personas expertas en la técnica. Por motivos de simplicidad, se asume que la membrana tiene una resistencia a la transferencia de masa del soporte y las capas limítrofes hidrodinámicas son pequeñas en comparación con la capa selectiva. Además, se asume que los materiales de la membrana no tienen efectos de difusión mutua significativos. La permeancia efectiva se puede determinar mediante la isoterma de adsorción competitiva entre los diferentes componentes y las difusividades de los componentes a través de la capa de la membrana.

15

En este ejemplo, se considera la separación de dos componentes *i* y *j* por parte de una membrana. Materiales para los que la isoterma de adsorción competitiva de especies *i* con respecto a especies *j* puede ser aproximada se describe por una fórmula de Langmuir:

$$q_i = q_s \left(\frac{b_i f_i}{1 + b_i f_i + b_j f_j} \right) \tag{8}$$

20

en donde:

- 25 q_i es la carga de la especie de gas *i* en la membrana,
- q_s es la carga de saturación en la capa de separación de la membrana,
- f_i es la fugacidad de la especie de gas *i*,
- f_j es la fugacidad de la especie de gas *j*,
- b_i es el parámetro que determina la forma de la isoterma de un único componente para el componente *i*, y
- 30 b_j es el parámetro que determina la forma de la isoterma de un único componente para el componente *j*.

30

Para obtener una predicción precisa de la permeancia, los valores de b_i y b_j deberían obtenerse de forma ideal estableciendo las isotermas de un único componente para un material particular en el intervalo de presiones de interés, pero en muchos casos se pueden obtener a partir de un ajuste de la isoterma a presiones menores.

35

Para el tipo de la isoterma de Langmuir, el flujo de componente A a través de un punto a lo largo de la capa de separación es:

$$J_i = \frac{b_i q_s D_i^o}{l} \frac{1}{b_i + b_j / \gamma} \ln \left(\frac{1 + b_i f_{if} + b_j f_{jf}}{1 + b_j f_{jf} - \frac{b_j}{\gamma} f_{if} + b_i f_{ip} + \frac{b_j}{\gamma} f_{jp}} \right) \quad (9)$$

en donde:

- 5 J_i es el flujo de la especie de gas i en un punto P a lo largo de la membrana,
 f_{if} es la fugacidad de la especie de gas i en la cara de alimentación en el punto P,
 f_{ip} es la fugacidad de la especie de gas i en la cara del permeado en el punto P,
 f_{jf} es la fugacidad de la especie de gas j en la cara de alimentación en el punto P,
 f_{jp} es la fugacidad de la especie de gas j en el lado de permeado en el punto P,
10 D_i^o es el coeficiente de difusión de la especie de gas i ,
 l es el espesor de la capa de separación, y

$$\gamma = \frac{f_{if} - f_{ip}}{f_{jf} - f_{jp}}$$

- 15 Para el componente j se puede escribir una ecuación de flujo similar, la cual puede derivarse fácilmente por parte de un experto en la técnica. La permeancia efectiva del componente i en un punto a lo largo de la membrana puede entonces calcularse a partir de:

$$P_{eff} = \frac{J_i}{f_{if} - f_{ip}} \quad (10)$$

20 **Selectividad**

La relación de la permeancia efectiva para el componente i a la del componente j es la relación de selectividad efectiva para i con relación a j :

25
$$\text{Selectividad} = P_{effi} / P_{effj} \quad (11)$$

en donde:

- 30 P_{effi} es la permeancia efectiva del componente i ,
 P_{effj} es la permeancia efectiva del componente j .

- 35 La selectividad se puede obtener directamente poniendo en contacto una membrana, módulo o series de módulos de separación de gases con una mezcla conocida de gases que penetra a una presión p_f y analizando el caudal de permeado y la composición que sale a una presión p_p . Alternativamente, se puede obtener una primera aproximación de la selectividad calculando la relación de las velocidades de paso de los dos componentes determinadas por separado en la misma membrana de separación de gases.

Dibujos

- 40 Se describirá ahora una realización del método de la invención con respecto a la Fig. 1. La Fig. 1 es un diagrama de flujo simplificado de una realización de la invención. Una corriente de vapor 10 puede ser suministrada al proceso de tratamiento a partir de procesos químicos o de refinería, a partir de recipientes de almacenamiento presurizados, a partir de un gas asociado producido a partir de petróleo crudo producido, a partir de pozos de gas natural, a partir de

gas de combustión, a partir de gas de relleno sanitario o a partir de cualesquiera otras fuentes gaseosas que contienen metano y CO₂. La corriente de vapor 10 penetra preferiblemente en el sistema de separación de gases a una presión por encima de 1.200 psia (82,8 bar), más preferiblemente a una presión superior a 1.500 psia (103 bar), y la corriente de alimentación 10 penetra preferiblemente en el sistema de separación a una temperatura superior a 120°F (48,9°C) y, más preferiblemente, superior a 150°F (66°C). Si la presión de alimentación se encuentra por debajo de una presión pre-seleccionada para la cara de alimentación de la membrana, la presión se puede incrementar haciendo pasar la corriente 10 a través de una o más fases de compresión (con fines de simplicidad, únicamente se muestra un compresor 20 en la Fig. 1) para reforzar la presión de la corriente de vapor a la presión pre-seleccionada. El gas de alimentación está preferiblemente regulado en temperatura a un nivel predeterminado por parte de un regulador de la temperatura (no mostrado) y luego se alimenta en la cara de alimentación del módulo de membrana 40. Si la temperatura de alimentación de la corriente de alimentación tiene una temperatura predeterminada, la corriente de alimentación no necesita ser calentada. Sin embargo, si no cumple la temperatura predeterminada, la alimentación se puede calentar haciéndola pasar a través de un dispositivo calefactor 30 adecuado, en el que el calentamiento se puede conseguir mediante intercambio de calor con corrientes de producto y/o mediante cualquier sistema calefactor externo adecuado que utilice vapor de agua u otro medio calefactor adecuado.

La corriente de alimentación 10, a una temperatura y presión preseleccionadas, se hace pasar entonces a uno o más módulos de membrana 40. El retenido 11 que sale del sistema de membrana se puede hacer pasar, si se desea una presurización adicional, a uno o más compresores 21 con el fin de presurizar adicionalmente la corriente de retenido enriquecida en metano para el tratamiento ulterior o uso en forma de un producto de gas a ventas. Si se desea, la alimentación a los compresores 21 se puede enfriar mediante cualesquiera medios de enfriamiento 31 adecuados para reducir los requisitos de la potencia de compresión. La corriente de permeado 13 enriquecida en CO₂ se hace pasar a una o más fases de compresión (únicamente se muestra en la Fig. 1 un compresor 22) para presurizar adicionalmente la corriente de permeado. La presión de la corriente de permeado 13 constituye preferiblemente al menos el 20% de la presión de la corriente de alimentación a la cara de alimentación del módulo de membrana 30 y, más preferiblemente, excede del 30% de la presión de alimentación. El permeado se puede enfriar en un refrigerador 32 para reducir los requisitos de la potencia de compresión. El permeado comprimido se puede hacer pasar a través de un aero-refrigerante 33 para enfriar la corriente de permeado antes del uso subsiguiente. El aero-refrigerante 33 puede ser cualquier sistema de enfriamiento convencional que enfríe al permeado. El permeado enriquecido en dióxido de carbono está disponible para cualquier uso deseado. Por ejemplo, el permeado enriquecido en CO₂ se puede inyectar en una formación subterránea (no mostrada) para fines de mantenimiento de la presión, o se puede inyectar en formaciones portadoras de petróleo para reforzar la recuperación de petróleo mediante técnicas que son bien conocidas. El permeado presurizado también se puede utilizar como un disolvente fluido supercrítico en operaciones de recuperación de petróleo.

La presión del permeado que abandona el sistema de membranas 40 se mantiene preferiblemente lo más elevada como sea posible en la práctica para reducir la caída de temperatura en el módulo y para reducir la energía requerida para comprimir el permeado a una presión mayor. La presión diferencial óptima a través de la o las membranas depende de la composición de la corriente de alimentación particular, del o de los componentes de la corriente de alimentación a separar, del tipo de membrana o membranas utilizadas, de la composición deseada del retenido o permeado, así como de otros factores conocidos por los expertos en la técnica.

La Fig. 2 ilustra esquemáticamente otra realización de la invención, similar a la realización ilustrada en la Fig. 1, excepto que la separación mediante membrana se muestra en tres fases de membrana 40, 41 y 42. La corriente de retenido se agota adicionalmente en CO₂ en cada fase sucesiva de la membrana. Dado que las temperaturas del retenido disminuirán generalmente con cada fase subsiguiente, se utilizan preferiblemente calefactores 36 y 37 para mantener las temperaturas de alimentación a las unidades de membrana subsiguientes por encima de una temperatura deseada predeterminada para cada fase. La corriente de permeado 15 procedente de la última fase de membrana 42 se enfría potencialmente en el aero-refrigerante 38, se presuriza por parte del compresor 24 y se enfría por parte del aero-refrigerante 35. Después, la corriente de permeado 15 comprimida se combina con la corriente de permeado 16 procedente de la fase de membrana 41, y la corriente combinada puede ser opcionalmente enfriada en el aero-refrigerante 39, se hace pasar a través del compresor 23 y se enfría por parte del aero-refrigerante 34. Los aero-refrigerantes 34 y 35 pueden proporcionar opcionalmente algo o la totalidad de la carga de calor requerida para los calefactores 36 y 37, respectivamente. Esto se representa por las líneas discontinuas 18 y 19 que conectan los calefactores y los refrigeradores. Las corrientes de permeado 15 y 16

reunidas se combinan luego con la corriente de permeado 13 y las corrientes combinadas se enfrían por parte del refrigerador 32, se comprimen por parte del compresor 22 y se enfrían posteriormente mediante el refrigerador 33 para producir una corriente 14 de producto de CO₂ a utilizar de cualquier manera adecuada. La adición de fases adicionales puede reducir, según se reconoce por parte de los expertos en la técnica, los requisitos de recompresión de la corriente de permeado global.

La Fig. 3 ilustra esquemáticamente otra realización de la invención, similar a la realización ilustrada en la Fig. 2, excepto que la totalidad o parte de las corrientes de salida procedentes de los compresores 23 y 24 son retiradas en forma de corrientes 27 y 28 para proporcionar calor a los gases en los módulos de membrana 40 y 41. El calor disponible procedente de las corrientes 27 y 28 puede aumentar la fuerza impulsora para la separación en los módulos de membrana 40 y 41 aumentando la temperatura dentro de los módulos. Este calor se puede suministrar ya sea a través de intercambio indirecto de calor (no mostrado) dentro de los módulos de membrana 40 y 41 o utilizando las corrientes 27 y 28 directamente en forma de un barrido del permeado. Si se utiliza como un barrido, las corrientes 27 y 28 saldrán como partes de las corrientes 16 y 13, respectivamente. Según se reconoce por los expertos en la técnica, el uso de un gas de barrido en un módulo de membrana puede aumentar la eficacia de separación reduciendo la presión parcial de al menos alguno de los componentes permeantes y disminuyendo la resistencia de transferencia de masa entre el soporte y el flujo de permeado a granel.

Tratamiento adicional

Haciendo referencia a la Fig. 1, debido a la estructura física y a las características operativas del módulo de membrana 40, la corriente de alimentación 10 debería evaluarse en cuanto a la presencia de materiales en partículas, líquidos arrastrados, petróleo crudo, agua, productos químicos e hidrocarburos condensables. El alcance de la invención incluye cualesquiera etapas de tratamiento llevadas a cabo aguas arriba o aguas abajo del proceso de separación de CO₂ para separar otros componentes del gas. Por ejemplo, puede ser ventajoso separar otros contaminantes aguas arriba del módulo de separación de membrana.

Las membranas propiamente dichas pueden ser capaces de manipular agua, hidrocarburos, y estos componentes se pueden concentrar en las corrientes de retenido o de permeado. Si estas sustancias están presentes en cantidades que podrían interferir con operaciones de tratamiento mediante membrana, uno o más dispositivos para separar estas sustancias (no mostrados en los dibujos) están dispuestos preferiblemente aguas arriba del módulo de membrana 40 y, en el caso de una corriente de gas rica en hidrocarburos pesados, puede ser deseable un sistema para la separación de carburos pesados. Incluso a pesar de que los sistemas de membrana pueden ser capaces de deshidratar la corriente de gas al tiempo que separan CO₂, el agua líquida no penetra preferiblemente en el módulo de membrana 40.

Resultará evidente para los expertos en la técnica que son posibles numerosas realizaciones de la invención llevando a cabo etapas de separación adicionales de diversas maneras. Por ejemplo, éstas incluyen, pero no se limitan a (1) una etapa de deshidratación, seguida de una etapa de separación mediante membrana de metano/CO₂, (2) una etapa de separación de líquido de gas natural (NGL – siglas en inglés), seguida de la etapa de separación mediante membrana de metano/CO₂, (3) una etapa de deshidratación y una etapa de separación de NGL, seguidas de la etapa de separación mediante membrana de metano/CO₂, (4) la etapa de separación mediante membrana de metano/CO₂ seguida de una etapa de deshidratación, (5) la etapa de separación mediante membrana de metano/CO₂ seguida de la etapa de separación de NGL en la corriente de permeado, (6) la etapa de separación mediante membrana de metano/CO₂ seguida de una etapa de deshidratación en la corriente de permeado y (7) una etapa de deshidratación y una etapa de separación de NGL seguidas de la etapa de separación mediante membrana de metano/CO₂, seguida por una segunda etapa de deshidratación y una etapa de separación de NGL en la corriente de permeado.

Configuración del proceso

La presente invención no se limita a la configuración de la membrana mostrada en los dibujos. El proceso de separación mediante membrana puede contener un único módulo de membrana según se ilustra en la Fig. 1, o múltiples módulos de membrana según se ilustra en las Figs. 2-3, o una disposición ordenada de módulos. Para muchas aplicaciones, puede ser adecuada una operación de separación mediante membrana en una sola fase, representada en la Fig. 1. Si la corriente de retenido 12 requiere una purificación adicional, ésta se puede hacer

pasar a bancos de módulos de membrana adicionales tal como se muestra en la Fig. 2 para el tratamiento ulterior. Si la corriente de permeado 14 requiere una concentración ulterior, ésta se puede hacer pasar a uno o más módulos de membrana adicionales (no mostrados) para el tratamiento adicional. Por ejemplo, una configuración de membrana en dos fases (o más complicada), en la que el permeado procedente de la primera fase se convierte en la alimentación para la segunda, se puede utilizar para enriquecer adicionalmente el contenido en CO₂ de la corriente de permeado y para reducir las pérdidas de metano. Está previsto que se pueda utilizar una configuración de membrana en dos fases utilizando tipos de membrana iguales o diferentes en las dos fases. En disposiciones de este tipo, la corriente de retenido procedente de la segunda fase se puede hacer recircular para el tratamiento ulterior en la primera fase, o se puede hacer pasar al gaseoducto, por ejemplo. Procesos de múltiples fases o múltiples etapas de este tipo, y variantes de los mismos, resultarán familiares para los expertos en la técnica, quienes apreciarán que el proceso de separación mediante membrana se puede configurar de muchas maneras posibles, incluidas disposiciones ordenadas de una sola fase, de múltiples fases, de múltiples etapas o disposiciones ordenadas más complicadas, o dos o más unidades en disposiciones en serie o en cascada.

15 **Diseño del módulo de membrana**

El módulo de membrana que contiene la membrana puede ser de cualquier diseño adecuado para las separaciones de gases tales como un tipo de placa y marco, membranas enrolladas en espiral, membranas tubulares, membranas de fibras huecas o similares. La membrana está constituida típicamente por una capa de separación y un soporte. La capa de separación está formada típicamente sobre la superficie del soporte. El soporte está diseñado para proporcionar un soporte mecánico a la capa de separación, al tiempo que ofrece la menor resistencia posible de transferencia de masa. El flujo a través de la membrana se ve afectado por el grosor del material de separación y el soporte. En general, es deseable disponer de la capa de separación, a través de la cual debe pasar un componente permeante, lo más delgada posible, pero lo suficientemente gruesa de modo que el flujo a través de la capa no sea dominado por defectos. El soporte debe ser lo suficientemente grueso para proporcionar una resistencia mecánica adecuada a la capa de separación para resistir las condiciones de separación. Membranas compuestas adecuadas pueden comprender una capa de separación delgada formada sobre la superficie de un soporte físico poroso, más grueso, que proporciona la resistencia física necesaria a la membrana.

Las membranas de separación de gases se encuentran preferiblemente en una forma que maximicen la superficie específica en el aparato dimensionado de la forma más económica. Igualmente, las membranas pueden ser simétricas o asimétricas, isotrópicas (con esencialmente la misma densidad a lo largo de la membrana) o anisotrópicas (con al menos una zona de mayor densidad que al menos otra zona), y pueden ser químicamente homogéneas (construidas del mismo material) o pueden ser una membrana compuesta.

La membrana utilizada en el método de la invención tiene preferiblemente una elevada selectividad para uno o más gases ácidos a una velocidad de permeación efectiva suficientemente elevada del gas permeado por unidad de superficie específica. Membranas de separación que exhiben un alto flujo pero una baja separación de selectividad no son atractivas, ya que requieren grandes superficies específicas de la membrana separadora. De manera similar, membranas de separación que exhiben una separación selectiva adecuadamente elevada, pero flujos indeseablemente bajos también carecen de viabilidad para un uso práctico. Sería muy deseable obtener membranas con elevadas permeancias efectivas así como una elevada selectividad. Sin embargo, frecuentemente existe una relación inversa entre la velocidad de permeación del componente (flujo) y la selectividad de la membrana para el componente deseado con relación a otros componentes de la mezcla gaseosa. Membranas utilizadas en el procedimiento de esta invención tienen preferiblemente una relación de selectividad de CO₂ a metano (u otro gas ligero) mayor que aproximadamente 10 y, más preferiblemente, mayor que 50, a pesar de que se pueden utilizar membranas con relaciones de selectividad menores que 10.

Preferiblemente, los valores de permeancia efectiva de los componentes de gases ácidos para membranas útiles en la práctica de la invención son al menos de 100 GPU, siendo más preferidas al menos 800 GPU.

50 **Materiales de la capa de separación de la membrana**

Para la capa de separación se puede utilizar cualquier material adecuado, en tanto que sea estable para la composición dada a temperaturas por encima de aproximadamente 120°F (48,9°C) y presiones superiores a aproximadamente 1.200 psia (82,8 bar) y que tenga una permeancia efectiva y selectividad adecuadas en esas condiciones. La mayoría de las membranas que se encuentran en servicio para la separación de gases ácidos están

hechas de polímeros, y la mayoría de estos polímeros carecen de estabilidad en las condiciones operativas de la presente invención o no proporcionan valores adecuados de permeancia o selectividad. La mayoría de membranas poliméricas de este tipo han sido diseñadas o seleccionadas para funcionar de la manera más eficaz a temperaturas por debajo de aproximadamente 100°F (37,8°C).

5 Mientras que determinados polímeros o materiales vítreos podrían proporcionar un comportamiento adecuado en las condiciones de temperatura y presión elevadas de la presente invención, se prefiere que la capa de separación utilizada en la práctica de la presente invención sea inorgánica. La capa inorgánica, formada a partir de, por ejemplo, zeolitas, sílice microporosa o carbono microporoso, se dispone preferiblemente sobre un soporte estructurado. Las características de comportamiento de membranas inorgánicas de este tipo a una temperatura dada se pueden potenciar por parte de personas expertas en la técnica modificando la superficie, cambiando el tamaño de los poros y/o alterando la composición de la membrana.

15 Sin embargo, la invención no pretende limitarse a ningún material de membrana o tipo de membrana particular, y comprende cualquier membrana, de cualquier material, que sea capaz de proporcionar valores adecuados para la permeancia y selectividad. Éstas incluyen, por ejemplo, membranas homogéneas, membranas compuestas y membranas que incorporan sorbentes, soportes o plastificantes.

20 **Materiales de soporte**

El soporte debería ofrecer una resistencia a la transferencia de masa mínima con una resistencia mecánica suficiente para resistir el esfuerzo creado por diferenciales de presión relativamente grandes a través de la membrana. Para membranas asimétricas, el soporte es poroso.

25 Típicamente, para membranas poliméricas asimétricas, el soporte poroso se fabrica a partir del mismo polímero que la capa de separación activa. En algunos procedimientos de fabricación de membranas poliméricas, el material de soporte poroso se forma simultáneamente con la capa de separación activa. Dependiendo del formato del módulo, el soporte puede ser una fibra hueca, un monolito o una lámina plana. En todos los casos, el material de soporte debe ser incorporado en un módulo. Una etapa importante en la incorporación del soporte en el módulo es sellar el soporte (o el soporte más la capa de separación), de modo que se separe físicamente el flujo hidrodinámico a lo largo de las caras de permeado y de alimentación. Los sellos y soportes están diseñados para resistir diferenciales de presión entre las caras de alimentación y de permeado.

30 Para membranas inorgánicas asimétricas, el soporte poroso puede estar hecho de un material diferente al de la capa de separación activa. Materiales de soporte para membranas inorgánicas asimétricas incluyen alúminas porosas, carburos de silicio, metales porosos, cordieritas y carburos. Dependiendo del formato del módulo, estos materiales de soporte porosos pueden conformarse en forma de láminas planas, tubos, fibras huecas y monolitos.

También es posible formar una estructura de membrana híbrida asimétrica en la que una capa de separación activa polimérica se reviste sobre un soporte inorgánico poroso.

40 **Temperatura y presión de separación**

La temperatura a la que se lleva a cabo la separación de los gases ácidos debería ser tal que la fuerza de impulsión para el CO₂ a través de la membrana sea suficiente para una separación efectiva. Si se desea que el gas de desecho se encuentre a una presión elevada, entonces los requisitos de la fuerza de impulsión se vuelven más importantes, ya que al aumentar la presión del permeado se reduce la fuerza de impulsión disponible a través de la membrana. A presiones de alimentación superiores a 1.200 psia (82,8 bar) y a una presión del permeado de al menos 20% de la presión de la alimentación, esto corresponde a temperaturas por encima de aproximadamente 120°F (48,9°C). Temperaturas en el intervalo de aproximadamente el intervalo de 120°F (48,9°C) a aproximadamente 300°F (148,9°C) son típicamente operativas, dependiendo de una diversidad de factores. La temperatura operativa óptima depende de la composición de la alimentación, del material de la membrana, la presión, la temperatura ambiente y la disponibilidad de servicios calefactores y de enfriamiento. El intervalo de temperaturas óptimo puede determinarse a través de modelado o empíricamente por parte de personas expertas en la técnica en base a las enseñanzas contenidas en esta memoria.

Ejemplo 1

Con el fin de demostrar el beneficio de la compresión de la alimentación si ésta está disponible en forma de un gas denso, se realizó una simulación del proceso utilizando una herramienta de software diseñada para estimular el tratamiento de 1 billón de pies cúbicos estándares por día (1 BSCFD) (28 millones de SCMD) de una corriente de gas que contiene 70% de CO₂ y 30% de metano a una temperatura de 80°F (26,7°C), para producir una corriente de gas a ventas con 20% de CO₂ a 2.400 psia (165,5 bar) y una corriente de desecho con 96% de CO₂ a 1.920 psia (132,4 bar). Se asumió que el proceso de tratamiento fuese llevado a cabo de acuerdo con el diseño del proceso mostrado en la Fig. 1, siendo la presión de la corriente de permeado 13 el 20% de la presión de la corriente de alimentación 10 y dos fases de compresión (en la Fig. 1 únicamente se muestra una fase), cada una con una relación de presión de 2. Los cálculos asumían adicionalmente que las corrientes de permeado de CO₂ se enfriaron hasta 80°F (26,7°C) antes de la compresión, y que los compresores/bombas operaban con una eficacia del 75%. Las membranas utilizadas en esta simulación tenían selectividades de aproximadamente 50 (calculadas sobre una base de gas ideal) en todos los puntos a lo largo de su longitud. La membrana se modeló en una configuración de flujo en contracorriente. En los cálculos se ignoraron caídas mínimas de presión a través de los intercambiadores de calor y a través de los módulos de membrana. Además, se ignoró cualquier efecto de la temperatura sobre el comportamiento de la membrana o sobre la fuerza de impulsión a través de la membrana. Se compararon los tres siguientes casos:

- 20 Caso 1: Partiendo con una presión de alimentación de 1.200 psia (82,8 bar), sin compresión adicional de la corriente de alimentación.
 Caso 2: Partiendo con una presión de alimentación de 1.200 psia (82,8 bar) y reforzando la presión de alimentación hasta 2.400 psia (165,5 bar) antes de penetrar en el sistema de membranas.
 25 Caso 3: Partiendo con una presión de alimentación de 2.400 psia (165,5 bar) (sin refuerzo de la presión de alimentación).

Los resultados de los cálculos se muestran en la Tabla 3. La potencia de compresión total representa la potencia requerida para reforzar la presión de la corriente de alimentación (únicamente el Caso 2) y la potencia requerida para presurizar el retenido hasta 2.400 psia (165,5 bar) y la potencia requerida para producir una corriente de permeado 14 de 1.920 psia (132,2 bar).

Tabla 3

Caso nº	Presión de la alimentación Psia (bar)	Compresión de la alimentación MW	Compresión de CO ₂ MW	Compresión del gas a ventas MW	Compresión total MW
1	1.200 (82,8)	--	53	10	63
2	1.200 (82,8)	23	31		54
3	2.400 (165,5)	--	31		31

35 Como se puede observar por la Tabla 3, el funcionamiento con una presión de alimentación elevada ahorra potencia total, incluso si se requiere una compresión de la alimentación. El beneficio del Caso 2 con relación al Caso 1 era principalmente un resultado de la compresibilidad (0,63) de la corriente de alimentación 10 que es significativamente menor que la compresibilidad (0,83) de la entrada al compresor 21 de los gases a ventas.

40 Si la temperatura de la alimentación para el Caso 2 se elevaba hasta 151°F (66°C) para dar una compresibilidad de 0,80, la potencia de compresión total requerida era la misma que para el Caso 1.
 Si el contenido en CO₂ en la alimentación se reducía hasta el 25%, y la temperatura de alimentación se reducía hasta 66°F (19°C) para conseguir una compresibilidad de 0,8, la compresión total calculada para los Casos 1 y 2 análogos era la misma.

Ejemplo 2

Se repitieron los cálculos del Ejemplo 1, utilizando las mismas suposiciones hechas en el Ejemplo 1, excepto que el CO₂ fue reemplazado por nitrógeno. Esto tenía el efecto de elevar los factores de compresibilidad en todas las

corrientes y, con ello, la compresión requerida para cada corriente de entrada a un compresor. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

Caso nº	Presión de la alimentación bar	Compresión de la alimentación MW	Compresión de N ₂ MW	Compresión del gas a ventas MW	Compresión total MW
4	82,8	--	71	11	82
5	165,5	5	47	--	82
6	165,5	--	48	--	48

5 Como se puede observar por la Tabla 4, no existe ninguna ventaja en reforzar la alimentación antes de la etapa de separación de la membrana (Casos 4 y 5).

Ejemplo 3

10 Se repitieron los cálculos del Ejemplo 1, utilizando las mismas suposiciones hechas en el Ejemplo 1, excepto que las presiones del gas de alimentación inicial se variaron a lo largo de un intervalo más amplio. Los casos se realizaron también para sistemas de una fase, dos fases y tres fases. Para el sistema de dos fases, la presión de la primera fase se eligió como el 40% de la presión de alimentación, y se asumió que la mitad de la corriente de permeado total salía a esa presión. Para el sistema de tres fases, la presión de la segunda fase se eligió como el 30% de la presión de alimentación, saliendo la mitad del permeado en la primera fase y el 25% en la cada una de las fases subsiguientes. Los resultados de estos cálculos se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

Caso nº	Presión de la alimentación Psi (bar)	Membrana de una fase: Potencia de compresión total MW	Membrana de dos fases: Potencia de compresión total MW	Membrana de tres fases: Potencia de compresión total MW
7	150 (10,3)	164	147	141
8	300 (20,7)	130	113	107
9	600 (41,4)	95	80	74
10	1200 (82,8)	63	47	43
11	2400 (165,5)	31	17	13

20 Como se puede observar por la Tabla 5, el operar con una presión de alimentación más elevada puede ahorrar cantidades importantes de potencia de compresión. La Tabla muestra también que el número de fases puede reducir la potencia de compresión.

Ejemplo 4

30 Partiendo de las suposiciones en el Ejemplo 3, se realizó también una simulación por ordenador para examinar el impacto de la temperatura sobre el comportamiento de la membrana, enfocado únicamente sobre el impacto de la fuerza de impulsión termodinámica a través de la membrana. En otras palabras, se asumió que las características de permeancia del material de la membrana propiamente dicho se mantenían constantes bajo todas las condiciones. Esta suposición puede ser razonable para materiales que se basan principalmente en la exclusión por el tamaño (en oposición a la adsorción o disolución competitivas) para la separación.

35 Los cálculos asumían una permeancia efectiva de CO₂ de 800 GPU bajo condiciones del gas ideal y una permeancia de metano efectiva de 16 GPU. Se asumió que la selectividad efectiva de la membrana bajo condiciones de gas ideal era de 50. Se dejó que la composición del permeado variara con el cambio en la fuerza de impulsión. Las etapas de simulación eran:

1. Asumir un valor de la permeancia del CO₂ bajo un comportamiento de gas ideal;
2. Determinar el coeficiente de fugacidad de CO₂ en las condiciones de la alimentación y del permeado;
3. Calcular la fuerza de impulsión ideal (IDF) a través de la membrana: $IDF = y_{if}P_f - y_{ip}P_p$;
4. Calcular la fuerza de impulsión real (RDF), teniendo en cuenta la fugacidad (ϕ): $RDF = y_{if}\phi_{if}P_f - y_{ip}\phi_{ip}P_p$; Y
5. Ajustar la permeancia efectiva de CO₂ mediante la relación de RDF/IDF.

Después, el comportamiento de la membrana se modeló en cada punto de la membrana utilizando la permeancia ajustada de CO₂. Además, el cálculo de la membrana se dividió en dos fases (con presiones de permeado idénticas), de modo que el permeado procedente de la segunda fase se recicló a la alimentación. La cantidad de flujo de reciclaje se estableció de manera que en todos los casos se cumpliera la misma recuperación de hidrocarburos. El reciclaje añadido dio como resultado requisitos incrementados para la potencia de compresión para los casos no ideales. Los resultados se resumen en la Tabla 6.

Tabla 6

Caso	Presión de alimentación psia (bar)	Temperatura °F (°C)	Coefficiente de fugacidad de CO ₂ en la alimentación	Potencia de compresión MW	Área de la membrana pies ² (m ²) x 1000
12	150 (10,3)	ideal	1,00	164	1300 (120)
13		80 (26,7)	0,94	167	1400 (120)
14		120 (48,9)	0,95	166	1300 (120)
14		240 (115,6)	0,97	165	1300 (120)
16	300 (20,7)	ideal	1	130	640 (60)
17		80 (26,7)	0,90	134	740 (69)
18		120 (48,9)	0,92	133	700 (65)
19		240 (115,6)	0,96	132	660 (61)
20	600 (41,4)	ideal	1	95	320 (30)
21		80 (26,7)	0,80	107	440 (41)
22		120 (48,9)	0,84	104	400 (37)
23		240 (115,6)	0,92	98	350 (33)
24	1200 (82,8)	ideal	1	63	160 (15)
25		80 (26,7)	0,63	89	310 (29)
26		120 (48,9)	0,70	82	270 (25)
27		240 (115,6)	0,84	72	200 (19)
28	2400 (165,5)	ideal	1	31	80 (7)
29		80 (26,7)	0,38	84	330 (31)
30		120 (48,9)	0,48	60	220 (20)
31		240 (115,6)	0,72	40	120 (11)

A partir de la Tabla 6 se puede observar que se requieren temperaturas más elevadas para capturar los beneficios de operar a una presión elevada. En particular, a 80°F (26,7°C) obsérvese que la potencia y el área requeridas son equiparables para los casos de 2.400 psia (165,5 bar) y 1.200 psia (82,8 bar) (Casos 29 y 25). Como tales, no se observa ningún beneficio real en operar a presiones por encima de 1.200 psia (82,8 bar). A 120°F (48,9°C) se observa un cierto beneficio a medida que las presiones equiparables se incrementan (Casos 26 y 30). Se puede observar que el mantener la temperatura de manera que el coeficiente de fugacidad de CO₂ sea mayor que o igual a aproximadamente 0,7 (Casos 26 y 31), que si conservan la mayoría de las grandes ventajas potenciales de un funcionamiento a presión elevada.

Los requisitos de potencia para el procedimiento que antecede para diseños del proceso específico utilizando composiciones de gas, presiones y temperaturas específicas se realizaron utilizando un simulador del proceso comercialmente disponible. Personas expertas en la técnica serán capaces de realizar cálculos similares para corrientes de otras composiciones y caudales en base a las presentes enseñanzas.

Ejemplo 5

Partiendo de las suposiciones en el Ejemplo 4, se realizó también una simulación por ordenador para examinar el impacto de la presión y temperatura sobre el comportamiento de la membrana, que también tiene en cuenta el impacto de las propiedades del material de la membrana utilizando las ecuaciones (9) y (10). Se eligió un material de sílice microporosa para representar un material que incluye tanto la exclusión por tamaño como la adsorción competitiva para la separación.

Los cálculos asumían, como referencia, una permeancia efectiva de CO₂ de 800 GPU bajo condiciones de gas ideal y una permeancia de metano efectiva de 16 GPU según se establece en el Ejemplo 4.

El comportamiento de la membrana se modeló utilizando los parámetros de transporte para la sílice derivada de la tesis doctoral de Renate de Vos (Univeridad de Twente, 1998), titulada "High-Selectivity, High-Flux Silica Membranes for Gas Separation". Los flujos y las permeancias efectivas se calcularon asumiendo que el modelo de Langmuir (ecuaciones (9) y (10)) era válido en cada punto a lo largo del módulo. Los parámetros específicos para el transporte proceden de los datos de permeación a baja presión para la preparación denominada "Si(400)" en la referencia de Vos. Los supuestos del cálculo eran como sigue:

Las composiciones de alimentación, presiones, temperaturas y coeficientes de fugacidad del Ejemplo 4, Los parámetros de Langmuir (b) para CO₂ y CH₄ en la ecuación (9) para la membrana de sílice microporosa Si(400) se estimaron a partir de los datos en la tesis, que eran (unidades bar⁻¹):

$$\mathbf{b \text{ para CO}_2:} \quad b = 2,56 \times 10^{-5} e^{24/RT},$$

$$\mathbf{b \text{ para CH}_4:} \quad b = 2,01 \times 10^{-5} e^{20/RT},$$

en que R es la constante del gas en kilojulios/mol-°K (0,008314) y T está en °K.

El coeficiente de difusión (D) para CO₂ y CH₄ en la ecuación (9) para la membrana de sílice microporosa Si(400) se estimaron a partir de los datos en la tesis, que eran (unidades cm²/s):

$$\mathbf{D \text{ para CO}_2:} \quad D = 1,12 \times 10^{-4} e^{-22/RT},$$

$$\mathbf{D \text{ para CH}_4:} \quad D = 5,96 \times 10^{-5} e^{-30/RT},$$

La concentración de saturación (q_s) para CO₂ en sílice es de 3,0 mmol/g, y la densidad de la sílice microporosa es de 1,8 g/cm³. La concentración de saturación (q_s) para CH₄ (2,0 mmol/g) en sílice se gradúa desde el valor para CO₂ y los parámetros del tamaño molecular dados por de Vos.

Los cálculos resultantes del comportamiento de la membrana tenían selectividades medias siempre mayores que 50, el valor de referencia asumido. Como tal, no se requería compresión de reciclaje adicional para cumplir con la concentración del permeado diana del Ejemplo 4. Los resultados se resumen en la Tabla 7.

Tabla 7

Caso	Presión de alimentación psia (bar)	Temperatura °F (°C)	Coefficiente de fugacidad de CO ₂ en la alimentación	Potencia de compresión MW	Área de la membrana pies ² (m ²) x 1000
32	150 (10,3)	Ideal	1,00	164	1300 (120)
33		80 (26,7)	0,94	164	2900 (270)
34		120 (48,9)	0,95	164	2200 (200)
35		240 (115,6)	0,97	164	1500 (140)
36	300 (20,7)	Ideal	1	130	640 (60)
37		80 (26,7)	0,90	130	2300 (210)
38		120 (48,9)	0,92	130	1600 (50)

39		240 (115,6)	0,96	130	900 (80)
40	600 (41,4)	Ideal	1	95	320 (30)
41		80 (26,7)	0,80	95	2300 (210)
42		120 (48,9)	0,84	95	1400 (130)
43		240 (115,6)	0,92	95	580 (54)
44	1200 (82,8)	Ideal	1	63	160 (15)
45		80 (26,7)	0,63	63	2700 (250)
46		120 (48,9)	0,70	63	1400 (130)
47		240 (115,6)	0,84	63	450 (42)
48	2400 (165,5)	Ideal	1	31	80 (7)
49		80 (26,7)	0,38	31	5100 (470)
50		120 (48,9)	0,48	31	2000 (180)
51		240 (115,6)	0,72	31	410 (38)

5 Para este ejemplo, mientras que en todos los casos se conservaban los beneficios de la potencia del funcionamiento a alta presión, las áreas de la membrana requeridas variaban grandemente. Para estimar el impacto económico de la potencia frente al área de la membrana requerida, se asumió que el coste instalado de potencia era de 1 US\$/MW, y que el coste instalado del área de membrana era de 50 US\$/pie². También se muestran las selectividades calculadas en cada condición. No se tomó ningún crédito incrementado para las selectividades elevadas en el análisis de costes. Los costes instalados resultantes se muestran en la Tabla 8.

10 **Tabla 8**

Caso	Presión de alimentación psia (bar)	Temperatura °F (°C)	Coefficiente de fugacidad de CO ₂ en la alimentación	Selectividad de CO ₂ /metano	Costes totales en mill. \$
32	150 (10,3)	Ideal	1,00	50 (asumida)	230
33		80 (26,7)	0,94	410	310
34		120 (48,9)	0,95	300	270
35		240 (115,6)	0,97	140	240
36	300 (20,7)	Ideal	1		160
37		80 (26,7)	0,90	390	250
38		120 (48,9)	0,92	290	210
39		240 (115,6)	0,96	140	170
40	600 (41,4)	Ideal	1		110
41		80 (26,7)	0,80	330	210
42		120 (48,9)	0,84	250	160
43		240 (115,6)	0,92	130	120
44	1200 (82,8)	Ideal	1		70
45		80 (26,7)	0,63	230	200
46		120 (48,9)	0,70	190	130
47		240 (115,6)	0,84	120	90
48	2400 (165,5)	Ideal	1		40
49		80 (26,7)	0,38	80	290
50		120 (48,9)	0,48	100	130
51		240 (115,6)	0,72	90	50

15 Utilizando estos supuestos, la tabla no demuestra ningún beneficio en el funcionamiento a presiones por encima de 1.200 psia (82,8 bar), a menos que la temperatura sea al menos 120°F (48,9°C). Además, de nuevo obsérvese que se capta la mayoría del beneficio de operar a la presión elevada si el coeficiente de fugacidad de la alimentación de CO₂ es de al menos 0,70.

Los datos del Ejemplo 5 demuestran que en la práctica de la presente invención variaciones en las propiedades de

transporte producen variaciones en las propiedades del comportamiento y permiten la posibilidad de sintonizar el comportamiento de la membrana con los requisitos de la presente invención, incluidos los requisitos específicos de procesos de separación de múltiples fases descritos en esta memoria.

- 5 Una persona experta en la técnica, particularmente una que tenga el beneficio de las enseñanzas de esta patente, reconocerá muchas modificaciones y variaciones a las realizaciones específicas descritas anteriormente. Por ejemplo, se puede utilizar una diversidad de temperaturas y presiones de acuerdo con la invención dependiendo del diseño global del sistema, del sistema de membranas seleccionado, de las separaciones de los componentes deseados y de la composición del gas de alimentación. Adicionalmente, se pueden conseguir determinadas etapas
- 10 del procedimiento añadiendo dispositivos que sean intercambiables con los dispositivos mostrados. Como se comenta anteriormente, la realización y los ejemplos descritos específicamente no deberían utilizarse para limitar o restringir el alcance de la invención, que se determina mediante las reivindicaciones que figuran a continuación y sus equivalentes.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un método para separar dióxido de carbono (CO₂) a partir de una corriente de gas de múltiples componentes que comprende al menos CO₂ y al menos metano, comprendiendo el método:
- 5 (a) proporcionar dicha corriente de gas de múltiples componentes a una presión superior a 82,8 bar (1.200 psia) y a una temperatura superior a 48,9°C (120°F), siendo la concentración de CO₂ en la corriente de gas al menos 20 por ciento en moles; y
- 10 (b) hacer pasar dicha corriente de gas de múltiples componentes a un sistema de membranas que separa selectivamente al menos CO₂ de la corriente de gas de múltiples componentes en forma de una corriente de permeado, teniendo dicha corriente de permeado una presión de al menos el 20% de la presión de la alimentación.
- 2.- El método de la reivindicación 1, en el que la concentración de CO₂ en el permeado es de al menos 80 por ciento en moles.
- 15 3.- El método de la reivindicación 1, en el que la separación mediante membrana comprende múltiples fases de separación.
- 20 4.- El método de la reivindicación 1, en el que la concentración de gas CO₂ en el permeado es de al menos 60 por ciento en moles.
- 5.- El método de la reivindicación 1, en el que el coeficiente de fugacidad de CO₂ es de al menos 0,7 en la corriente de alimentación.
- 25 6.- El método de la reivindicación 1, en el que la presión de la corriente de gas de múltiples componentes es superior a 103 bar (1.500 psia).
- 7.- El método de la reivindicación 1, en el que la temperatura de la corriente de gas de múltiples componentes es superior a 66°C (150°F).

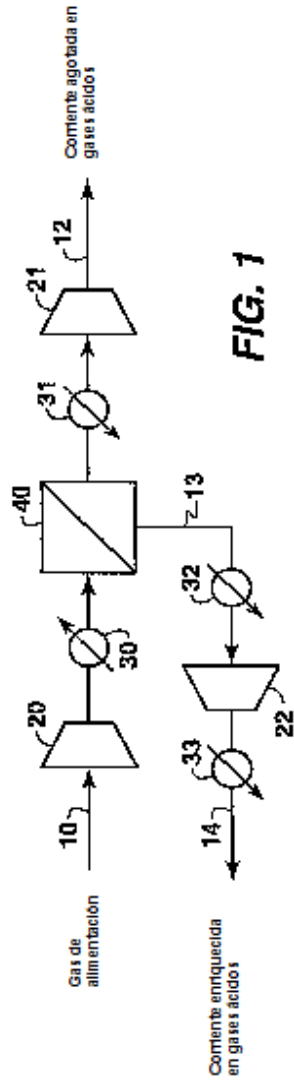


FIG. 1

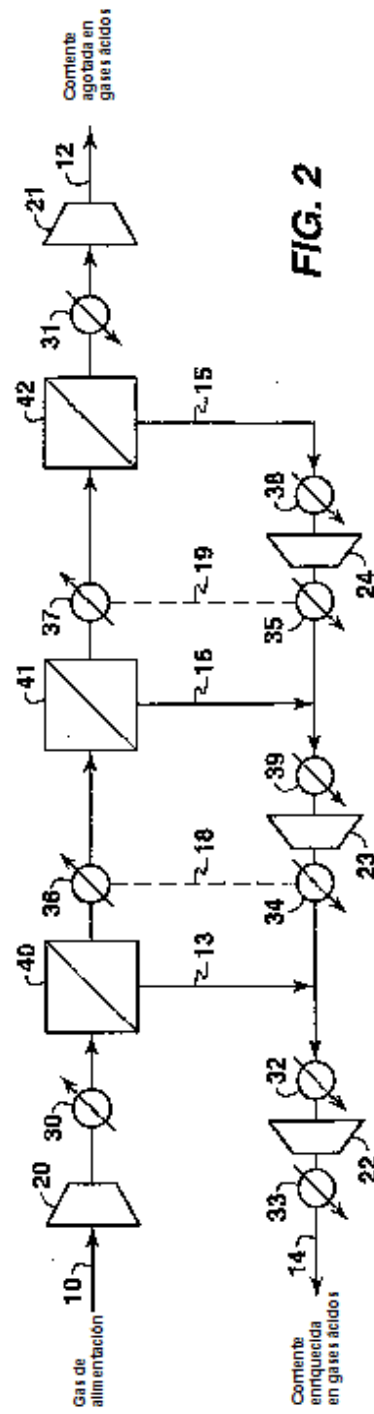


FIG. 2

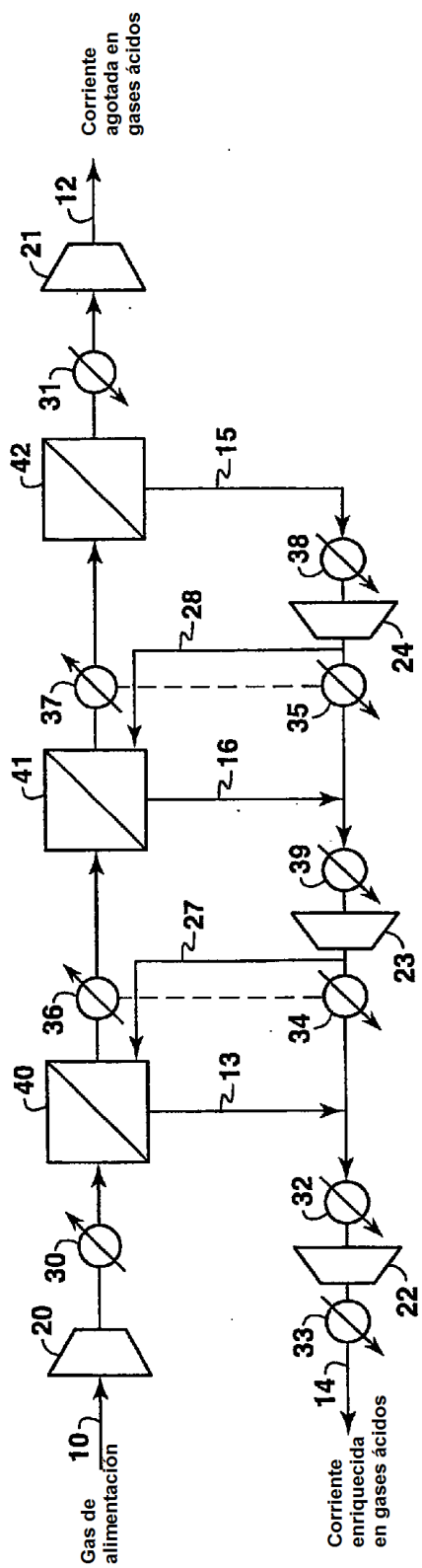


FIG. 3