

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 445 335**

51 Int. Cl.:

B01D 53/00 (2006.01)

B01D 53/14 (2006.01)

F25J 3/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.06.2005 E 05746273 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2013 EP 1804956**

54 Título: **Método para recuperación de dióxido de carbono a partir de un gas**

30 Prioridad:

08.10.2004 DK 200401543
07.01.2005 WO PCT/DK2005/000006

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

03.03.2014

73 Titular/es:

UNION ENGINEERING A/S (100.0%)
SNAREMOSEVEJ 27
7000 FREDERICIA, DK

72 Inventor/es:

FIND, RASMUS

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 445 335 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

Método para recuperación de dióxido de carbono a partir de un gas.

5 La presente invención se refiere a un método para recuperación de dióxido de carbono a partir de un gas. Más particularmente, la presente invención se refiere a un método de dos pasos para recuperación de dióxido de carbono por condensación a una temperatura próxima a pero superior al punto triple del dióxido de carbono y una absorción subsiguiente del dióxido de carbono gaseoso, que no se licuó durante la condensación.

10 Antecedentes de la invención

El dióxido de carbono es un gas bien conocido, que está presente en la atmósfera. El mismo se desprende a la atmósfera en grandes cantidades por procesos de fermentación, calcinación de la piedra caliza, y todas las formas de procesos de combustión de carbono y compuestos de carbono. En las últimas décadas, la atención con respecto a dicha emisión ha sido creciente, debido al problema ambiental causado por el cambio climático futuro por el efecto invernadero. Como consecuencia, se han realizado trabajos extensos a lo largo de los años a fin de desarrollar procesos para la eliminación de dióxido de carbono procedente de los gases de combustión. En caso de ser posible, una recuperación subsiguiente del dióxido de carbono puede hacer tales procesos económicamente factibles.

20 Se conocen en la técnica diversos métodos para eliminación de un componente gaseoso de una corriente de gases. Especialmente, se ha mencionado la absorción como método adecuado para eliminación de componentes de corrientes gaseosas residuales. En US 3.266.220 se propuso eliminar el dióxido de carbono de mezclas gaseosas por utilización de disolventes que tienen una solubilidad selectiva del dióxido de carbono. Como ejemplos de disolventes selectivos se mencionan agua, alcohol metílico, acetona y carbonato de propileno.

25 Es bien sabido que el punto triple para el dióxido de carbono puro está situado a $-56,6^{\circ}\text{C}$ y 5,2 bar. Esto significa que el dióxido de carbono no puede encontrarse en forma líquida a la presión atmosférica con indiferencia de la temperatura. Con objeto de obtener un líquido tiene que aplicarse una temperatura superior a $-56,6^{\circ}\text{C}$ y una presión de al menos 5,2 bar.

30 Un método para licuefacción de dióxido de carbono a partir de la fermentación de alcohol o de otras fuentes gaseosas por condensación subsiguiente a compresión se da a conocer en la Solicitud de Patente Europea EP 1.308.502. En este método, la concentración tiene lugar preferiblemente a -20°C hasta -55°C y a una presión comprendida en el intervalo de 19-20 bar. Sin embargo, no se menciona en dicho escrito ningún esfuerzo adicional para recuperación del dióxido de carbono no condensado.

35 En WO 03/01035221 se describe un proceso para producción de dióxido de carbono líquido a partir de un gas de combustión a presión normal que comprende pasos iniciales de absorción/desorción seguidos por licuefacción. La finalidad del proceso es que la absorción y desorción tienen lugar a la misma temperatura y con objeto de evitar el suministro de calor externo esto se consigue efectuando los procesos en un cierto intervalo de temperatura favorable tanto para la absorción como para la desorción.

40 En US 3.001.373 se describe un proceso para separación de dióxido de carbono de al menos una corriente de gas hirviente, y en particular hidrógeno. El método descrito incluye un enfriamiento inicial del gas de alimentación hasta por debajo del punto de rocío a fin de proporcionar una mixtura de dióxido de carbono líquido y gaseoso, alimentar la mixtura a un absorbedor donde el dióxido de carbono condensado se extrae por el fondo de la columna mientras que el gas está siendo absorbido en hidrocarburos ligeros. El gas absorbido se desprende por ejemplo utilizando aire de barrido, y la fracción condensada extraída por el fondo del absorbedor se utiliza para enfriar el gas de alimentación de entrada y el absorbente pobre a fin de mantener una temperatura baja en el absorbedor en caso requerido.

50 En US 4.581.052 se describe un proceso en el cual se separan gases por un proceso de cristalización. El gas puede comprender dióxido de carbono, pero el dióxido de carbono es sólo un subproducto del proceso. La sección relativa a la separación del dióxido de carbono describe un proceso en el cual se enfría gas presurizado a fin de condensar parte del dióxido de carbono. El enfriamiento del gas se efectúa por medio de dióxido de carbono líquido aislados en otros lugares del sistema. El gas se recupera ulteriormente para dióxido de carbono por contacto con dióxido de carbono sólido mezclado con un vehículo líquido con lo cual el gas más caliente se condensa y el sólido más frío se funde proporcionando dióxido de carbono líquido. El líquido formado se reduce luego en presión y se transfiere a un separador-absorbedor en donde los gases ligeros capturados en el primer paso se separan junto con el dióxido de carbono. El líquido se somete luego a evaporación súbita a presión reducida para separar dióxido de carbono líquido de los gases ligeros, utilizando dichos gases como gas de desprendimiento. El dióxido de carbono líquido se somete luego a evaporación súbita en una serie de pasos de evaporación súbita para proporcionar dióxido de carbono puro. Éste se desecha o se utiliza.

65 US 5.974.819 se refiere a un método para recuperación de dióxido de carbono a partir de una corriente de alimentación fría de entrada que contiene una concentración de dióxido de carbono. El proceso separa en primer lugar agua de la corriente de alimentación, que preferiblemente se recupera en forma de vapor a partir de un

congelador que utiliza dióxido de carbono líquido como el refrigerante. Otros componentes separados en el proceso son nitrógeno y oxígeno procedentes del aire ambiente. El proceso de D5 incluye varios separadores, en los cuales se separa agua para dar una corriente de dióxido de carbono más seca. Los separadores van seguidos en la mayoría de los casos por un compresor en donde la corriente de vapor calentada se comprime ligeramente por encima de la presión del punto triple del dióxido de carbono. Después de la eliminación del agua, la corriente se alimenta a lechos de secado para eliminar otros contaminantes. La corriente de gas seco se hace pasar a través de un rehervidor de una columna de destilación donde aquélla se enfría hasta cerca del punto de rocío del dióxido de carbono. La corriente de dióxido de carbono líquido resultante se somete a intercambio de calor y se condensa parcialmente contra amoníaco después de lo cual se alimenta a la columna de destilación para purificación final.

El objeto de la presente invención es proporcionar un método de recuperación de dióxido de carbono a partir de un gas residual que contiene CO₂ procedente de la fabricación de hidrógeno.

Sorprendentemente, el autor de la presente invención ha encontrado que puede obtenerse un método mejorado para recuperación de dióxido de carbono a partir de un gas por un nuevo método de dos pasos. Por combinación de una condensación inicial del gas a tratar con una absorción subsiguiente del dióxido de carbono gaseoso, que no se condensó en el primer paso, es posible recuperar dióxido de carbono con rendimientos mucho mayores que los conocidos en la técnica y de una manera más factible en términos económicos.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un método para recuperación de dióxido de carbono a partir de un gas, el uso de dicho método, y una planta para recuperación de dióxido de carbono a partir de un gas.

El método de acuerdo con la presente invención comprende los pasos de:

a. alimentar una planta con un gas presurizado que contiene CO₂ y/o comprimir el gas que contiene CO₂ durante la alimentación,

b. enfriar el gas comprimido obtenido en el paso a,

c. separar el gas obtenido en el paso b, por el uso de un procedimiento de condensación por el cual dicho gas se separa en un líquido rico en CO₂ (L1) y un gas que contiene CO₂ (G1),

d. absorber el gas G1 obtenido en el paso c por medio de un agente absorbente físico, por el cual el gas G1 se separa en un líquido (L2) y un gas pobre en CO₂ (G2),

e. separar el líquido L2 obtenido en el paso d a fin de obtener un gas que contiene CO₂ (G3) y un líquido L3,

f. comprimir el gas G3 obtenido en el paso e a fin de obtener un gas que contiene CO₂ (G4), y

g. destilar el líquido L1 obtenido en el paso c a fin de recuperar CO₂ líquido (L5) y un gas (G5) sustancialmente exento de CO₂, en donde

el gas que contiene CO₂ es un gas residual procedente de la fabricación de hidrógeno y los gases G2 y G5 se reciclan a la planta para fabricación de hidrógeno.

En el método de acuerdo con la invención, el dióxido de carbono se recupera sustancialmente en dos pasos. Inicialmente, se recupera dióxido de carbono por condensación del gas de alimentación comprimido y enfriado. Después de esta separación gas/líquido, el dióxido de carbono que queda en la corriente de gas se recupera sometiendo dicha corriente de gas a un procedimiento de absorción, por el cual el dióxido de carbono presente en el gas es absorbido por medio de un agente absorbente. La separación subsiguiente del dióxido de carbono y el agente absorbente proporciona una segunda cosecha de dióxido de carbono.

En el primer paso (paso a) del método de acuerdo con la presente invención se aplica una presión al gas de alimentación a no ser que el gas se encuentre ya a una presión suficientemente elevada antes de la alimentación. En una realización preferida, el gas se presuriza durante la alimentación de tal manera que la presión es al menos 20 bar. Alternativamente, el gas que entra en la planta se encuentra a una presión elevada de al menos 20 bar.

En una realización preferida, la concentración de dióxido de carbono en el gas de alimentación es al menos 40% v/v, más preferiblemente al menos 45% v/v, y aún más preferiblemente al menos 50% v/v.

En el paso b del método de acuerdo con la invención, el gas comprimido se enfría hasta que se ha alcanzado una temperatura apropiada. Como se ha mencionado arriba, se prefiere que la temperatura se mantenga por encima del punto triple a -56,6°C. En una realización preferida, el gas se enfría hasta que se ha alcanzado una temperatura inferior a -20°C. Este enfriamiento puede realizarse en uno o más pasos. Para una persona experta en la técnica,

tales cálculos matemáticos con respecto al número y tamaño de cambiadores de calor necesarios a fin de optimizar el proceso para este enfriamiento son procedimiento estándar.

El gas, que está presente ahora a una presión elevada y una temperatura reducida, se separa en el paso c por el uso de un procedimiento de condensación en un líquido rico en CO₂ (L1) y un gas que contiene CO₂ (G1). En una realización preferida, dicho procedimiento de condensación es una destilación súbita. Por el término "líquido rico en CO₂" como se utiliza en esta memoria, se entiende una fase líquida, en la que el contenido de CO₂ líquido es al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 97% en peso, aún más preferiblemente al menos 98,5% en peso.

Cuando se realiza esta destilación súbita, es necesario controlar la temperatura y la presión a fin de asegurar la condensación del dióxido de carbono y con objeto de prevenir la precipitación de dióxido de carbono sólido. Preferiblemente, la destilación súbita se realiza a una presión por la cual se recupera la condensación de 50 a 65% del dióxido de carbono contenido en el gas.

En una realización preferida de la presente invención, la temperatura del gas G1 que contiene CO₂ que abandona la columna de destilación súbita está comprendida en el intervalo de -30°C a -70°C, más preferiblemente desde -44,1°C a -56°C, todavía más preferiblemente desde -46,1°C a -50,1°C, y muy preferiblemente desde -47,6°C a -48,6°C, y la presión de dicho gas está comprendida en el intervalo de 10 bar a 200 bar, más preferiblemente de 12 bar a 50 bar, aún más preferiblemente de 20 bar a 40 bar, y muy preferiblemente de 28 bar a 32 bar. La temperatura del líquido L1 que abandona la columna de destilación súbita está comprendida en el intervalo de -30°C a -55°C, más preferiblemente desde -45°C a -53°C, aún más preferiblemente desde -47°C a -51°C, y muy preferiblemente desde -48,5°C a -49,5°C, y la presión de dicho líquido está comprendida en el intervalo de 10 bar a 200 bar, más preferiblemente desde 14 bar a 27 bar, más preferiblemente desde 16 bar a 22 bar y muy preferiblemente desde 17,5 bar a 18,5 bar.

En dicho paso de destilación súbita, más de la mitad de la cantidad de dióxido de carbono presente se recupera en el líquido rico en CO₂. Sin embargo, una cantidad considerable de dióxido de carbono abandona la columna de destilación en la corriente de gas frío G1. Con objeto de recuperar dicha cantidad considerable de dióxido de carbono, la corriente de gas frío G1 se hace pasar a través de una columna de absorción en el paso d.

En la columna de absorción, el gas G1 se separa en un líquido (L2) que contiene la mayor parte (a saber, más del 90%) del dióxido de carbono que entra en la columna de absorción y un gas pobre en CO₂ (G2). Por el término "gas pobre en CO₂" como se utiliza en esta memoria se entiende un gas, en el cual la presión parcial de dióxido de carbono es menor que 3 bar, preferiblemente menor que 1,5 bar y más preferiblemente menor que 1 bar.

El agente absorbente utilizado para la absorción de dióxido de carbono gaseoso puede ser cualquier agente absorbente que cause una absorción física, más bien que una absorción química, del dióxido de carbono debido al menor consumo de energía necesario para la separación subsiguiente del dióxido de carbono del agente absorbente. Ejemplos de agentes absorbentes preferidos son SELEXOL™, metanol, y carbonato de propileno. En el momento actual, el agente absorbente más preferido es metanol. Esto es debido al hecho de que las propiedades de absorción del metanol aumentan con la temperatura decreciente. Por consiguiente, no se requiere calentamiento alguno del gas frío G1 antes del paso de absorción. Adicionalmente, el requerimiento de energía en la destilación súbita subsiguiente se minimiza.

La temperatura del líquido L2 al salir de la columna de absorción depende del agente absorbente utilizado. Cuando se utiliza metanol como agente absorbente, la temperatura del metanol que entra en la columna de absorción está comprendida en el intervalo de -44°C a -52°C, más preferiblemente desde -46°C a 50°C, y aún más preferiblemente alrededor de -48°C. En cambio, cuando se utiliza SELEXOL™ como el agente absorbente, la temperatura del SELEXOL™ cuando entra en la columna de absorción está comprendida en el intervalo de 0°C a 10°C, más preferiblemente de 2°C a 8°C, e incluso más preferiblemente desde 4°C a 6°C.

Esta diferencia es debida al hecho de que la viscosidad de SELEXOL aumenta a medida que disminuye la temperatura. A una temperatura inferior a aproximadamente 0°C, la viscosidad de SELEXOL™ ha alcanzado un nivel, en el cual la manipulación del líquido se hace difícil. Por consiguiente, cuando se utiliza SELEXOL™ como agente absorbente, la temperatura debe mantenerse en un valor igual a o superior a 0°C. Adicionalmente, será necesario calentar la corriente de gas G1 antes que dicha corriente entre en la columna de absorción. Está dentro del conocimiento de una persona experta en la técnica el modo de determinar una temperatura apropiada de cualquier agente absorbente utilizable que entre en la columna de absorción cuando se conocen las propiedades físicas de dicho agente absorbente.

En los casos en que el agente absorbente es metanol, la temperatura del líquido L2 está comprendida en el intervalo de -23,7°C a -31,7°C, más preferiblemente desde -25,7°C a -29,7°C, y muy preferiblemente desde -27,2°C a -28,2°C, y la presión de dicho líquido está comprendida en el intervalo de 26 bar a 50 bar, más preferiblemente desde 28 bar a 45 bar, y muy preferiblemente desde 29,5 bar a 30,5 bar.

En los casos en que el agente absorbente es SELEXOL, la temperatura del líquido L2 está comprendida en el intervalo de 5°C a 20°C, más preferiblemente desde 10 a 17°C, y aún más preferiblemente en el intervalo de 12°C a 15°C.

5 Con objeto de separar el dióxido de carbono del agente absorbente, el líquido (L2) se somete preferentemente a destilación súbita en el paso subsiguiente e del proceso de acuerdo con la invención. Esta separación puede realizarse en una o más columnas de destilación súbitas consecutivas. Adicionalmente, la destilación súbita puede realizarse como un proceso de baja presión, como un proceso de alta presión, o una combinación de ambos. La combinación del número, tamaño y tipo de columnas de destilación súbita a fin de obtener la combinación más factible está dentro de los conocimientos de una persona experta.

15 En los casos en que se utiliza metanol como absorbente en el paso d, la temperatura del gas G3 que contiene CO₂ cuando sale de la columna de destilación súbita está comprendida en el intervalo de -23,5°C a -33,5°C, más preferiblemente desde -25,5°C a -31,5°C, y muy preferiblemente desde -27,5°C a -29,5°C. La presión de dicho gas está comprendida en el intervalo de 5 bar a 20 bar en los casos en que el gas G3 procede de una columna de alta presión y en el intervalo de una presión negativa de 0,5 bar a una presión de 3 bar cuando procede de una columna de baja presión.

20 El gas que sale de la o las columnas de destilación súbita se comprime subsiguientemente (paso f). Es un procedimiento estándar para una persona experta determinar el número y tamaño de compresores necesarios a fin de realizar este paso de compresión de la manera más adecuada. Si se utiliza más de una columna de destilación súbita, el gas procedente de cada columna puede comprimirse por separado antes de mezclarlo. Alternativamente, los gases que salen de cada columna pueden mezclarse antes de la compresión.

25 En los casos en que se utiliza metanol como el agente absorbente, la temperatura del gas G4 al entrar en la columna de destilación, está comprendida en el intervalo de -44°C a -52°C, más preferiblemente desde -46°C a -50°C, y muy preferiblemente desde -47,5°C a -48,5°C y la presión de dicho líquido está comprendida en el intervalo de 14 bar a 22 bar, más preferiblemente desde 16 bar a 20 bar, y muy preferiblemente desde 17,5 bar a 18,5 bar.

30 Prácticamente cualquier gas producido en procesos de combustión contiene agua en cierta proporción. Si está presente agua en el gas a tratar por el método de acuerdo con la presente invención, la misma debe eliminarse a fin de evitar el depósito de agua sólida en la planta. Por consiguiente, en una realización preferida de la invención, se elimina agua antes del enfriamiento del gas en el paso b. El agua se retira preferiblemente en tal proporción que el punto de rocío del agua a presión es inferior a -55°C.

35 Los diversos métodos para eliminar agua de los gases están dentro del conocimiento de una persona experta en la técnica, que puede determinar fácilmente el método más adecuado, que depende de la composición química del gas a tratar. Ejemplos de tales métodos son adsorción con tamices moleculares, gel de sílice, alúmina activada y otros adsorbentes adecuados para deshidratación hasta un punto de rocío bajo del agua.

40 El líquido L3 que sale de la o las columnas de destilación súbita en el paso e está compuesto sustancialmente de agente absorbente, en el cual está presente una baja concentración de dióxido de carbono. Si no se estipula la reutilización del agente absorbente, tienen que eliminarse grandes cantidades de agente absorbente. Por ello en una realización preferida dicho líquido se recircula a la columna de absorción. Como resultado, el consumo inútil de agente absorbente se reduce significativamente y la recuperación de dióxido de carbono se incrementa.

45 El gas G4 contiene agente absorbente en pequeñas proporciones cuando entra en la columna de destilación si no se ha hecho ningún esfuerzo especial para eliminar esta impureza. Por tanto, en una realización preferida las trazas de agente absorbente se eliminan del gas obtenido en el paso f por un método de filtración.

50 Una persona experta en la técnica conocería el modo de realizar esta filtración de la manera más adecuada dependiendo de la composición química, la temperatura y la presión del gas G4 que sale de los compresores en el paso f. Ejemplos de métodos adecuados son adsorción con tamices moleculares, gel de sílice, alúmina activada, carbono activado y otros adsorbentes adecuados para eliminación de compuestos orgánicos a partir de gases que contienen dióxido de carbono.

55 El líquido L1 y el gas G4 obtenidos en el paso c y el paso f, respectivamente, pueden destilarse a fin de purificar el dióxido de carbono líquido. Dichas dos corrientes pueden mezclarse en el interior de la columna de destilación, o pueden destilarse por separado, y mezclarse luego antes del almacenamiento. Si se incluye la filtración del gas G4 como se ha descrito arriba en el método, este paso de filtración tiene lugar antes de la destilación.

60 En el método de acuerdo con la presente invención, los gases G2 y G5 obtenidos de la columna de absorción en el paso d y la o las columnas de destilación arriba mencionadas, respectivamente, se reciclan o se desechan por combustión. En una realización preferida, dichos gases se expanden antes de la combustión a fin de recuperar energía.

65

La pureza del dióxido de carbono líquido L5 que sale de la o las columnas de destilación dependerá de los parámetros del proceso en cada paso del método. Condicionados por el uso subsiguiente del producto se requieren diferentes grados de pureza. Si, por ejemplo, el uso subsiguiente es la incorporación de dióxido de carbono como componente de un producto alimenticio, el dióxido de carbono líquido tiene que ser de una pureza sustancialmente absoluta. En contraste, si el uso subsiguiente es en un extintor de incendios, los requerimientos referentes a pureza son menos severos. No obstante, en una realización preferida, el producto tiene una pureza de al menos 99,5%.

Ejemplos de usos preferidos del dióxido de carbono líquido producido son la incorporación como componente de grado alimenticio en refrescos y otros productos alimenticios.

El dióxido de carbono puede recuperarse de toda clase de gases. En general, todos los gases con una presión parcial de dióxido de carbono superior a cierto valor a fin de que el dióxido de carbono se condense y en una mixtura de componentes, que después de la condensación pueda separarse por destilación, pueden tratarse en el método de la presente invención. No obstante, es un objeto de la presente invención utilizar el presente método para la recuperación de dióxido de carbono a partir de un gas que procede de una planta para la fabricación de hidrógeno o para la fabricación de Gas de Síntesis.

El gas de alimentación que contiene CO₂ es un gas residual procedente de una planta para la fabricación de hidrógeno, y los gases G2 y G5 se reciclan a dicha planta para la fabricación de hidrógeno.

El método de la invención debe llevarse a cabo en una planta para la recuperación de dióxido de carbono a partir de una corriente gaseosa. Una planta de este tipo (representada en forma de diagrama de flujo en la figura 1) comprende un compresor (A) conectado a una unidad de refrigeración (B), estando conectada dicha unidad de refrigeración a una unidad de condensación (C) que tiene una salida de gas y una salida de líquido, estando conectada la salida de gas de dicha unidad de condensación (C) a una columna de absorción (D) con una salida de gas y una salida de líquido, estando conectada dicha salida de líquido a una o más unidades de separación consecutivas (E), cada una de las cuales tiene una salida de gas y una salida de líquido, estando conectadas las salidas de gas de dichas unidades de separación (E) a uno o más compresores (F), y estando conectada opcionalmente la salida de dicho o dichos compresores (F) a una o más columnas de destilación (G) y estando conectada la salida de líquido de la unidad de condensación (C) a una o más columnas de destilación (G').

Los compresores A y F, respectivamente, pueden ser cualquier clase de compresor adecuada para comprimir el gas a tratar. Como ejemplos de compresores adecuados, pueden mencionarse compresores centrífugos, de tornillo, y alternativos. Compresores especialmente preferidos son aquéllos que tienen alta eficiencia politrópica y por consiguiente bajo consumo de energía.

La unidad de refrigeración B puede ser cualquier clase de refrigerador capaz de enfriar un gas presurizado. Una persona experta en la técnica puede seleccionar fácilmente una unidad de refrigeración adecuada dependiendo de la temperatura a alcanzar requerida y la composición química del gas a tratar.

La unidad de condensación (C) y la o las unidades de separación (E) son preferiblemente columnas de destilación súbita. Dichas columnas pueden ser cualquier clase de columnas de destilación súbita conocidas en la técnica. Una persona experta puede determinar fácilmente si son necesarias una o más columnas de destilación súbita a alta presión o una o más columnas de destilación a baja presión o una combinación de las mismas, a fin de obtener el resultado requerido en cada paso. Estará también dentro del conocimiento de la persona experta determinar si el resultado deseado se consigue más adecuadamente utilizando una sola columna, o utilizando dos o más columnas conectadas en serie o en paralelo.

La columna de absorción (D) a utilizar puede ser cualquier columna conocida en la técnica adecuada para la realización de la absorción del dióxido de carbono gaseoso en un agente absorbente. Las columnas de absorción más adecuadas a utilizar son normalmente columnas de relleno con una baja caída de presión, pero pueden emplearse también columnas de platos.

En una realización preferida, la planta comprende un deshidratador a fin de separar agua de la corriente gaseosa. El proceso de deshidratación de una corriente gaseosa es bien conocido en la técnica, y un deshidratador adecuado para realizar la deshidratación es seleccionado fácilmente por la persona experta. No obstante, se emplean preferiblemente adsorbedores con unidades de deshidratación TSA con tamices moleculares.

En otra realización preferida adicional, la planta de acuerdo con la presente invención comprende además un filtro para eliminación de trazas de agente absorbente. Está dentro del conocimiento de una persona experta seleccionar la clase más apropiada de filtro cuando se conocen los parámetros tales como tipo de agente absorbente, así como la temperatura y presión del gas a filtrar. Ejemplos de filtros preferidos son unidades adsorbedoras de filtración TSA con tamices moleculares o carbono activado.

La o las columnas de destilación (G) pueden ser cualquier clase de columna conocida en la técnica adecuada para destilación de dióxido de carbono líquido. Las columnas de destilación más adecuadas a utilizar son normalmente columnas de relleno con una baja caída de presión, pero pueden emplearse también columnas de platos.

5 Como se ha mencionado arriba, los gases G2 y G5 pueden expandirse antes de ser desechados por combustión a fin de recuperar energía. Actualmente, es posible una recuperación de energía de aproximadamente 8-10%. Por consiguiente, una realización preferida está dirigida a la planta que comprende un expansor para este propósito. Un turboexpansor para generación de energía eléctrica o compresión directa es un ejemplo de un expansor adecuado, que puede utilizarse en la planta.

10 Está dentro del procedimiento estándar de una persona experta calcular los números y tamaños de cada una de las unidades arriba mencionadas de la planta cuando se conoce el flujo másico, la composición química, la temperatura y la presión de cada corriente a fin de obtener el modo más factible de operación de la planta.

15 Cuando se seleccionan materiales adecuados para cada una de dichas unidades, debe prestarse una atención especial a la temperatura, la presión, y las propiedades químicas y físicas de los gases y líquidos a tratar. Sin embargo, dicha consideración estará dentro del conocimiento de una persona experta en la técnica.

20 Adicionalmente, una persona experta puede reconocer fácilmente que la selección y control de los parámetros de proceso dependerán de la composición química del gas de entrada a la planta así como de la composición química y el estado físico de los gases y líquidos en cada paso del método. Los cálculos para determinación del número y tamaño de los cambiadores de calor a fin de minimizar el consumo de energía para la refrigeración constituyen un procedimiento estándar para una persona experta en la técnica.

25 Una planta alternativa para realización de la recuperación de dióxido de carbono a partir de una corriente de gas de acuerdo con la presente invención se representa en la figura 2.

30 La planta representada en la figura 2 difiere de la planta que se muestra en la figura 1 en el sentido de que no tiene lugar destilación alguna de la corriente de gas G4, y que dicha corriente de gas G4 se recicla y se mezcla con la corriente de alimentación presurizada antes de la unidad de deshidratación opcional. Asimismo, la corriente de gas G5 que sale de la columna de destilación G' se recicla y se mezcla con la corriente de alimentación presurizada después de la unidad de deshidratación opcional. Adicionalmente, la corriente de gas G2 se recicla. En una realización preferida, la corriente de gas G2 se recicla a la planta para la fabricación de hidrógeno.

35 En lo que sigue, la invención se describe con más detalle haciendo referencia a una realización predeterminada y a la figura 1. Dicha figura representa un diagrama de flujo esquemático para la recuperación de CO₂ de acuerdo con la presente invención.

40 Datos con respecto a presión y temperatura así como la composición de los principales componentes químicos se proporcionan en la tabla siguiente. Todos los datos de presiones se refieren a la presión total.

Tabla. Propiedades físicas y químicas de corrientes gaseosas y líquidas seleccionadas

	Presión (bar)	Temp. (°C)	CO ₂ (kg/h)	Agua (kg/h)	Metano (kg/h)	Metanol (kg/h)
Gas de alimentación	1,3	30	26760	163	2568	n.d.
Gas de entrada al deshidratador	31	10	26760	10	2568	n.d.
Gas de entrada en la columna (C)	30	-39	26760	n.d.	2568	n.d.
Gas de salida de la columna (C) (G1)	30	-48	12382	n.d.	2451	n.d.
Líquido de salida de la columna (C) (L1)	18	-49	14378	n.d.	118	n.d.
Gas de salida de la columna (D) (G2)	18	-50	919	n.d.	2177	1
Líquido de salida de la columna (D) (L2)	30	-28	14900	n.d.	274	62561
Gas de salida de la columna (E) (G3)	7	-30	1332	n.d.	146	1
Líquido de salida de la columna (E) (L3)	7	-30	13385	n.d.	81	62560
Gas de salida de la columna (E') (G3')	1,2	-45	9868	n.d.	81	7
Gas de entrada en el filtro	23	-30	11200	n.d.	226	8
Gas de entrada en la columna (G) (G4)	18	-49	11043	n.d.	170	n.d.
Líquido de salida de la columna (G+G') (L5)	18	-29	24578	n.d.	n.d.	n.d.

ES 2 445 335 T3

	Presión (bar)	Temp. (°C)	CO ₂ (kg/h)	Agua (kg/h)	Metano (kg/h)	Metanol (kg/h)
Gas de salida de las columnas (G+G') (G5)	18	-42	1277	n.d.	294	n.d.
n.d.: no detectable						

5 El gas alimentado a la planta es un gas residual PSA, que procede de una planta de hidrógeno. El gas entra en la planta a una temperatura de aproximadamente 30°C, y una presión de aproximadamente 1,3 bar. El flujo másico de la corriente de alimentación es aproximadamente 34440 kg/h en total, donde el flujo másico de dióxido de carbono asciende a 26760 kg/h. Los componentes químicos adicionales son agua (163 kg/h), metano (2568 kg/h), nitrógeno (145 kg/h), hidrógeno (752 kg/h), y monóxido de carbono (4050 kg/h).

10 Durante la alimentación el gas se comprime en un turbocompresor. Después de la compresión, el gas entra en el deshidratador a una presión de 31 bar y una temperatura de 10°C, siendo la temperatura inferior resultado de un pre-enfriamiento del gas comprimido. En el deshidratador, que es del tipo adsorbedor TSA de alúmina activada/tamiz molecular, se separa agua en tal proporción que el contenido en el gas de salida del deshidratador es indetectable.

15 En el paso subsiguiente, el gas se enfría a una temperatura de aproximadamente -39°C. Para este procedimiento de enfriamiento, se emplea una planta de refrigeración. Esta planta de refrigeración es un sistema en cascada con CO₂/NH₃ como refrigerante. El bucle del CO₂ enfría hasta -48°C y el bucle de NH₃ enfría hasta -29°C.

20 Cuando entra en la columna de destilación súbita (C), la composición química del gas comprimido y enfriado se mantiene inalterada comparada con el gas de alimentación excepto por la eliminación del agua. La columna de destilación súbita es un simple tambor de precipitación. Como consecuencia del proceso de destilación súbita, el dióxido de carbono se divide en una corriente líquida (L1) y una corriente gaseosa (G1).

25 El dióxido de carbono líquido (L1) sale de la columna de destilación súbita a una presión de 18 bar y una temperatura de -49°C, con un flujo másico de 14378 kg/h y que contiene únicamente trazas de metano (118 kg/h) e hidrógeno, nitrógeno, y dióxido de carbono en cantidades aún menores. En la destilación subsiguiente de dicho líquido, estas trazas de impurezas se eliminan en tal proporción que son indetectables en el líquido que sale de la columna. Para este procedimiento se emplea una columna de destilación de relleno (G').

30 El flujo másico de dióxido de carbono en la corriente de gas que sale de dicha columna de destilación súbita (C) asciende a 12382 kg/h. Este dióxido de carbono se recupera en un procedimiento de absorción subsiguiente utilizando metanol como el agente absorbente. De modo más preciso el agente absorbente es un metanol de grado AA que tiene un contenido de agua de 0,1%. La columna de absorción (D) es una columna de relleno. El dióxido de carbono sale de la columna de absorción en fase gaseosa (G2) o como un componente absorbido en la fase líquida (L2).

35 La fase gaseosa (G2) sale de la columna (D) a una presión de 18 bar y una temperatura de -50°C. El flujo másico de dióxido de carbono en la fase de gas es únicamente 919 kg/h, mientras que el flujo másico de metano es 2177 kg/h. La fase líquida (L2) abandona la columna (D) a una presión de 30 bar y una temperatura de -28°C. El flujo másico de dióxido de carbono en la fase líquida que sale de dicha columna es 14900 kg/h. Asimismo, debe encontrarse en dicha fase líquida una cantidad considerable de metano (274 kg/h).

40 La fase líquida L2 se somete a continuación a destilación súbita en dos unidades de destilación súbita consecutivas. La primera columna (E) es una columna de alta presión, y la segunda columna (E') es una columna de baja presión. En la columna de alta presión, el dióxido de carbono se somete a vaporización súbita a presión elevada para recuperar el dióxido de carbono a la presión interretápica del compresor, y minimizando por tanto el consumo de energía. Esta columna es una columna de relleno. El dióxido de carbono residual se recupera por vaporización súbita a una presión inferior. Adicionalmente, el disolvente se somete a re-ebullición a fin de asegurar una alta recuperación del dióxido de carbono en la parte superior del adsorbedor y asegurar con ello un contenido residual bajo de dióxido de carbono en el líquido. Asimismo, es posible utilizar un flash de vacío con objeto de reducir ulteriormente la cantidad de dióxido de carbono en el líquido.

50 La presión y la temperatura del gas G3 así como del líquido L3 que sale de la columna de vaporización súbita a alta presión es 7 bar y -30°C, respectivamente. Los flujos másicos se dan en la tabla. La fase líquida L3 se pasa a la columna de destilación súbita a baja presión (E'). La presión y la temperatura del gas (G3') que sale de la columna de baja presión es 1,2 bar y -45°C. La fase líquida que sale de la columna de baja presión se recicla a la columna de absorción a fin de reutilizar el metanol. Al mismo tiempo, el dióxido de carbono que queda en dicha fase líquida no se desecha sino que se devuelve a la columna de absorción.

60 La corriente de gas que sale de la columna de baja presión se comprime antes de mezclarla con la corriente de gas que sale de la columna de alta presión. Subsiguientemente, la mezcla de dichos dos gases se comprime ulteriormente a fin de obtener una presión de 23 bar a una temperatura de 30°C antes de introducir dicha mezcla en

la unidad de filtración a fin de eliminar trazas de metanol. Realmente, en esta realización preferida, la concentración de metanol se reduce en tal proporción que la misma no puede detectarse en la corriente que sale de la unidad de filtración. Se utiliza como filtro un adsorbedor TSA de tamiz molecular, mientras que los compresores son compresores de tornillo lubricados con aceite.

5 La corriente líquida filtrada se pasa a una columna de destilación (G) a una presión de 18 bar y una temperatura de -49°C. El líquido que sale de esta columna de destilación (G) se mezcla con el líquido que sale de la columna de destilación (G') antes del almacenamiento. El flujo másico de dióxido de carbono en estas corrientes (G+G') es 24578 kg/h, y es igual a la corriente másica total dado que no contiene cantidad alguna de impurezas detectables.

10 Los gases que salen de las dos columnas de destilación se mezclan antes de introducirlos en un turboexpansor. Asimismo, el gas que sale del absorbedor G2 se introduce en el turboexpansor. El gas que sale del turboexpansor se desecha por combustión. El propósito de expandir dichos gases es recuperar energía. En esta realización preferida, se obtuvo una recuperación de energía de 3%. Las corrientes fría y caliente no descritas se utilizan para minimización de la energía.

15

REIVINDICACIONES

1.Un método para recuperación de CO₂ a partir de un gas que contiene CO₂, que comprende los pasos de:

- 5 a. alimentar una planta con un gas presurizado que contiene CO₂ y/o comprimir el gas que contiene CO₂ durante la alimentación,
- b. enfriar el gas comprimido obtenido en el paso a,
- 10 c. separar el gas obtenido en el paso b, por el uso de un procedimiento de condensación, por el cual dicho gas se separa en un líquido rico en CO₂ (L1) y un gas que contiene CO₂ (G1),
- d. absorber el gas G1 obtenido en el paso c por medio de un agente absorbente físico, por el cual el gas G1 se separa en un líquido (L2) y un gas pobre en CO₂ (G2),
- 15 e. separar el líquido L2 obtenido en el paso d a fin de obtener un gas que contiene CO₂ (G3) y un líquido L3,
- f. comprimir el gas G3 obtenido en el paso e a fin de obtener un gas que contiene CO₂ (G4), y
- 20 g. destilar el líquido L1 obtenido en el paso c a fin de recuperar CO₂ líquido (L5) y un gas (G5) sustancialmente exento de CO₂, en donde

el gas que contiene CO₂ es un gas residual procedente de la fabricación de hidrógeno y los gases G2 y G5 se reciclan a la planta para fabricación de hidrógeno.

25 2.Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho gas que contiene CO₂ en el paso a se alimenta a la planta como un gas presurizado que tiene una presión de al menos 20 bar, o se comprime durante la alimentación de tal manera que la presión es al menos 20 bar.

30 3.Un método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde el gas comprimido en el paso b se enfría hasta que se alcanza una temperatura inferior a -20°C.

35 4.Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el procedimiento de condensación en el paso c es una destilación súbita.

40 5.Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la temperatura del gas G1 que contiene CO₂ obtenido en el paso c está comprendida en el intervalo de -30°C a -70°C, más preferiblemente -44,1°C a -56°C, aún más preferiblemente desde -46,1 a -50,1°C, muy preferiblemente desde -47,6°C a -48,6°C, y la presión de dicho gas está comprendida en el intervalo de 10 bar a 200 bar, más preferiblemente de 12 bar a 50 bar, aún más preferiblemente de 20 bar a 40 bar, y muy preferiblemente de 28 bar a 32 bar, y la temperatura del líquido L1 obtenido en el paso c está comprendida en el intervalo de -30°C a -55°C, más preferiblemente desde -45°C a -53°C, aún más preferiblemente desde -47°C a -51°C, y muy preferiblemente desde -48,5°C a -49,5°C, y la presión de dicho líquido está comprendida en el intervalo de 10 bar a 200 bar, más preferiblemente desde 14 bar a 27 bar, aún más preferiblemente desde 16 bar a 22 bar, y muy preferiblemente desde 17,5 bar a 18,5 bar.

45 6.Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el agente absorbente en el paso d es un agente líquido seleccionado del grupo que comprende metanol y carbonato de propileno.

50 7.Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la separación del líquido L2 en el paso e es un proceso de destilación súbita.

55 8.Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el líquido L2 se somete a destilación súbita en uno o más pasos consecutivos de destilación súbita y en donde los gases obtenidos de cada paso de destilación súbita se comprimen antes o después de la mezclado.

9.Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el método comprende adicionalmente el paso de separar agua del gas antes del enfriamiento del gas en el paso b.

60 10.Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el líquido G3 obtenido en el paso e se recircula y se mezcla con el agente absorbente utilizado para absorber el gas G1 en el paso d.

11.Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el método comprende adicionalmente el paso de filtración del gas G4 obtenido en el paso f.

65 12.Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde la corriente líquida L1 y la corriente gaseosa G4 se destilan por separado o se combinan en la columna de destilación.

13. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde el CO₂ líquido (L5) producido tiene preferiblemente una pureza de al menos 99,5%.

Diagrama de flujo para recuperación de CO2

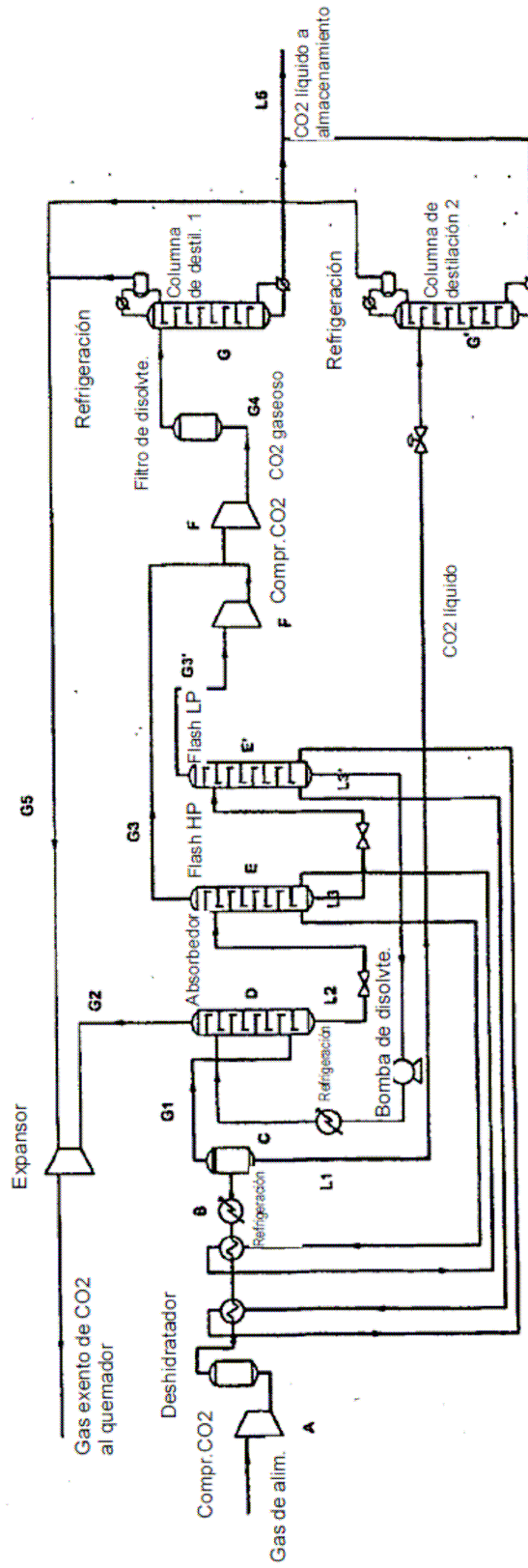


Figura 1

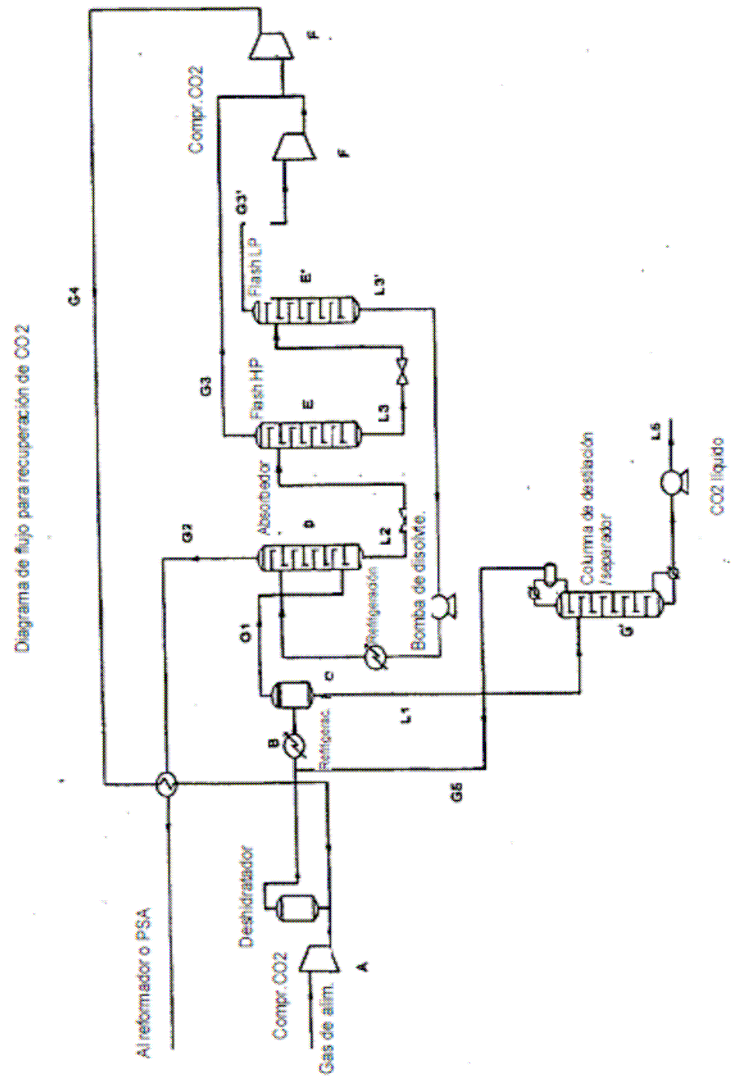


FIGURA 2