

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 476 640**

51 Int. Cl.:

**B01D 53/14** (2006.01)

**C01B 31/20** (2006.01)

**F23J 15/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.07.2009 E 09737767 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.04.2014 EP 2328672**

54 Título: **Método para recuperación de dióxido de carbono de alta pureza**

30 Prioridad:

**29.07.2008 DK 200801046**

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

**15.07.2014**

73 Titular/es:

**UNION ENGINEERING A/S (100.0%)  
Snarelosevej 27  
7000 Fredericia, DK**

72 Inventor/es:

**FIND, RASMUS**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 476 640 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 de alta pureza.

La presente invención se refiere a un método para recuperación de dióxido de carbono de alta pureza a partir de una fuente gaseosa y usos del mismo. Más específicamente, la presente invención se refiere a la producción de dióxido de carbono de alta pureza, que está sustancialmente exento de nitrógeno, oxígeno, óxidos de nitrógeno, compuestos de azufre y contaminantes orgánicos volátiles, particularmente benceno. La presente invención se refiere también a un método para eliminación de benceno de una corriente de alimentación de dióxido de carbono así como al uso de dicho dióxido de carbono de alta pureza en productos alimenticios.

**Antecedentes de la invención**

El dióxido de carbono es un gas bien conocido, que está presente en la atmósfera. El mismo se libera a la atmósfera en grandes cantidades por procesos de fermentación, calcinaciones de 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, por causa del problema ambiental debido a los cambios climáticos futuros por el efecto invernadero. Por consiguiente, se han llevado a cabo trabajos extensos a lo largo de los años a fin de desarrollar procesos para la eliminación de dióxido de carbono de los gases de combustión. En caso de ser posible, una recuperación subsiguiente de dióxido de carbono puede hacer dichos procesos económicamente factibles.

Un tipo de método convencional para la recuperación de dióxido de carbono de una fuente gaseosa es el método de absorción, en el cual el dióxido de carbono es absorbido en un agente absorbente. Si están presentes otros gases, tales como oxígeno, en la fuente gaseosa, dichos otros gases pueden absorberse también química y/o físicamente. Éste será el caso si se utiliza como el agente absorbente un agente basado en aminas.

Es bien conocido por la técnica anterior que cuando está presente  $O_2$  en la fuente gaseosa que contiene dióxido de carbono, y cuando se utiliza alcanolamina como el agente absorbente, dicho  $O_2$  se transferirá al agente absorbente que contiene alcanolamina durante el proceso de absorción. Como consecuencia, ocurrirá una degradación no deseada de la alcanolamina, así como problemas de corrosión debidos a la presencia de  $O_2$ .

Muchos documentos de la técnica anterior se refieren a este problema. EP 1.059.110 describe un sistema para recuperación de un absorbato tal como dióxido de carbono utilizando un fluido absorbente de alcanolamina, en donde el absorbente cargado se calienta en un procedimiento de calentamiento de dos pasos antes de la separación del absorbato del absorbente, y en donde el absorbente cargado se desoxigena después del primer paso de calentamiento y antes del segundo paso de calentamiento. La desoxigenación tiene lugar por medio de despresurización.

En EP 1.061.045 se describe un sistema para recuperación de un absorbato tal como dióxido de carbono de una mezcla que contiene oxígeno, en donde el dióxido de carbono se concentra en un fluido de absorción que contiene alcanolamina, se separa oxígeno del fluido de absorción, y el dióxido de carbono se separa con vapor del fluido de absorción y se recupera. En este sistema, el oxígeno se separa del fluido de absorción mediante el paso del absorbente cargado con dióxido de carbono que comprende oxígeno disuelto en contacto de transferencia de masa en contracorriente con un gas de barrido de oxígeno.

En otros casos, pueden estar presentes óxidos de nitrógeno (denominados también  $NO_x$ ), compuestos sulfurosos y compuestos orgánicos volátiles como contaminantes además de  $O_2$  en la fuente gaseosa. Estos contaminantes se absorberán también química y/o físicamente en el agente absorbente, cuando se utiliza como agente absorbente un agente basado en aminas.

En una planta convencional para producción de dióxido de carbono de alta pureza, el dióxido de carbono es absorbido primeramente en un agente absorbente y después de ello el dióxido de carbono y el agente absorbente se separan en una columna separadora. Sin embargo, parte de los contaminantes presentes en el gas de alimentación es absorbida junto con dióxido de carbono durante el paso de absorción. Cuando se separa el dióxido de carbono del agente absorbente de un proceso subsiguiente de separación, parte de los contaminantes absorbidos se liberarán también en el gas residual del separador junto con el dióxido de carbono. El gas residual del separador contendrá adicionalmente  $N_2$  y  $O_2$  en ciertas cantidades.

Cuando se produce dióxido de carbono de grado alimentario u otras aplicaciones de dióxido de carbono, en las que se requiere una pureza elevada, estos contaminantes tienen que eliminarse del gas procedente del separador en equipo situado aguas abajo a fin de obtener la pureza requerida. La tecnología convencional disponible para la eliminación de tales contaminantes incluye lavado, oxidación, adsorción y destilación.

El primer paso de la purificación aguas abajo del gas residual del separador es en la mayoría de los casos un proceso de oxidación. En este paso de oxidación, cualesquiera  $NO_x$ 's presentes se oxidan a nitrato, que puede separarse subsiguientemente como fase líquida. Adicionalmente, si está presente azufre como sulfuro de hidrógeno, este compuesto se oxida a azufre libre. Lamentablemente, esta oxidación requiere un suministro intensivo de productos químicos. Pueden utilizarse diversos agentes de oxidación. En particular, es ampliamente utilizado el

permanganato de potasio. No obstante, este producto químico particular es muy peligroso y, adicionalmente, dado que el permanganato de potasio puede utilizarse para la producción de explosivos, es de esperar que el uso comercial de este producto químico pueda prohibirse en cualquier momento.

5 En el paso siguiente de la purificación aguas abajo, el gas que contiene dióxido de carbono se pasa a un deshidratador. En este deshidratador, cualquier cantidad de agua presente en el gas es absorbida y separada con ello de la corriente de gas. No obstante, si están presentes en el gas cualesquiera residuos de acetaldehído y/o compuestos oxigenados volátiles, estos compuestos se separan también en el deshidratador.

10 En el último paso de la purificación aguas abajo, el dióxido de carbono gaseoso se licúa en un condensador. En el condensador, es posible separar cualesquiera residuos de NO, que puede estar presente todavía. Éste, sin embargo, no es el caso para cualesquiera residuos de NO<sub>2</sub>. De hecho, si está presente cualquier cantidad de NO<sub>2</sub> cuando el gas llega al condensador, o si se produce cualquier cantidad de NO<sub>2</sub> en el interior del condensador, por ejemplo debido a oxidación de NO, dicho NO<sub>2</sub> se transferirá a la fase líquida en el condensador y después de ello será prácticamente imposible su eliminación.

15 En WO 2008/086812 y WO 2007/009461, este problema se abordaba proporcionando un método para recuperación de dióxido de carbono de alta pureza en el que, en un primer paso, se extrae dióxido de carbono en un agente absorbente, eliminándose subsiguientemente N<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> y oxígeno de la corriente por los pasos de sometimiento del agente absorbente que contiene dióxido de carbono a presurización y calentamiento y un paso de destilación flash. El líquido que sale de la columna de destilación flash está empobrecido en NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub> y oxígeno, y la corriente líquida se recupera ulteriormente por presurización, separación y enfriamiento del gas procedente del separador. Así pues, este método reducía espectacularmente el contenido de NO<sub>x</sub>'s en el producto final.

20 Adicionalmente, las corrientes de dióxido de carbono pueden comprender diversas cantidades de compuestos orgánicos volátiles, tales como benceno que, debido a restricciones reguladoras y estándares internos, tienen que eliminarse hasta contenidos tan bajos como dentro del intervalo de partes por mil millones (ppb).

25 Tradicionalmente, los residuos de benceno en la corriente gaseosa se separan en un filtro de carbono en una unidad de operación aguas abajo, filtro de carbono que está diseñado para separar el contenido específico de benceno en la corriente. Asimismo, WO2008/086812 describe el uso de una unidad de deshidratación para eliminación de agua. Particularmente cuando se utiliza adsorción, los compuestos oxigenados y compuestos orgánicos volátiles pueden separarse eficazmente.

30 No obstante, si la composición de la corriente gaseosa varía para un proceso específico, de tal modo que el filtro de carbono no es capaz de retener todo el benceno presente en la corriente gaseosa, dióxido de carbono que comprende concentraciones demasiado altas de benceno puede alcanzar el producto final tal como bebidas refrescantes, lo que podría tener un impacto gravemente adverso en una perspectiva de riesgo sanitario, pero ciertamente también desde un punto de vista de comercialización.

35 Además, medios adicionales para purificación más eficiente de corrientes gaseosas son siempre una necesidad creciente en el campo.

### Sumario de la invención

Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un método para la recuperación de dióxido de carbono de alta pureza, que está sustancialmente exento de contaminantes, que incluyen al menos benceno, de una manera simple y más eficiente en costes.

40 Es adicionalmente un objeto de la presente invención proporcionar un método en el cual se separará eficientemente el benceno con indiferencia de si el contenido de benceno es constante o variable.

Es otro objeto adicional de la presente invención proporcionar un método mejorado para eliminación de otros contaminantes en un paso de vaporización flash.

45 Previamente, los presentes inventores encontraron que por introducción de una columna flash entre la columna de absorción y la columna separadora, el contenido de NO<sub>x</sub> en el gas procedente del separador puede reducirse notablemente.

De manera sorprendente, se ha encontrado ahora que proporcionando una corriente gaseosa de dióxido de carbono húmeda y templada en el fondo de la columna flash, los NO<sub>x</sub>'s pueden ser eliminados más eficazmente.

50 Sorprendentemente, se ha encontrado también que además de los NO<sub>x</sub>'s pueden eliminarse eficientemente en la columna flash compuestos de azufre y, en particular, contaminantes orgánicos volátiles, tales como aromáticos, y más específicamente benceno. En un aspecto particular, se encontró que a niveles de benceno mayores que 10 ppm (mol/mol) el paso de vaporización flash eliminaba más eficazmente benceno de la corriente gaseosa. Así, contrariamente a otros medios de eliminación de benceno, tales como un filtro de carbono, la eficiencia de eliminación del benceno aumenta a medida que aumenta el contenido de benceno, y por tanto no es dependiente de

un contenido constante de benceno para eliminación óptima del benceno, lo cual es una gran ventaja de la presente invención.

Por tanto, por introducción de la recirculación a la columna flash se obtienen varios efectos beneficiosos.

5 En primer lugar, el contenido de contaminantes en el gas procedente del separador es tan bajo que ya no se requiere la oxidación subsiguiente. Por tanto, el consumo de productos químicos se reduce y no es necesaria eliminación subsiguiente alguna de estos productos químicos utilizados.

10 En segundo lugar, sustancialmente no está presente cantidad alguna de NO<sub>2</sub> en la fase líquida de dióxido de carbono que sale del condensador. Esto es debido al hecho de que como casi la totalidad de O<sub>2</sub> ha sido eliminada en la columna flash, el equilibrio químico  $\text{NO} + 1/2 \text{O}_2 \leftrightarrow \text{NO}_2$ , se desplazará a la izquierda para formar principalmente NO. Por tanto, no está presente cantidad alguna de NO<sub>2</sub> en el gas, cuando el gas entra más tarde en el condensador. Adicionalmente, no se produce cantidad alguna de NO<sub>2</sub> en el condensador debido al contenido muy bajo de O<sub>2</sub> en el gas. Por tanto, sustancialmente no puede encontrarse cantidad alguna de NO<sub>2</sub> en el producto dióxido de carbono líquido.

15 En tercer lugar, no habrá compromiso alguno de calidad del producto si la composición de la corriente cambia durante la operación.

20 En cuarto lugar, se ha encontrado que el consumo de energía para la operación del condensador se reduce notablemente. Se cree que este efecto es debido al hecho de que el contenido muy bajo de contaminantes en la fase gaseosa aumentará el coeficiente global de transmisión del calor así como la temperatura del punto de rocío, comparado con las plantas convencionales. Esto conduce a mayor presión de aspiración para los compresores de refrigeración durante el proceso de condensación, lo cual conduce también a un requerimiento reducido de energía para la condensación.

Finalmente, el rendimiento de producto se incrementa debido a que la pérdida de dióxido de carbono gaseoso en el condensador es notablemente reducida en comparación con las plantas convencionales para producción de dióxido de carbono de alta pureza.

## 25 Figuras

La Figura 1 representa un diagrama de flujo esquemático para la recuperación de CO<sub>2</sub> en una planta convencional.

La Figura 2 representa un diagrama de flujo esquemático para la recuperación de CO<sub>2</sub> en una planta convencional en la que se ha incluido una columna flash conforme a la invención.

30 La Figura 3 representa un diagrama de flujo esquemático para la recuperación de CO<sub>2</sub> en una planta convencional en la que se ha incluido una columna flash conforme a la invención y en la que el gas húmedo procedente del separador se recircula a la columna flash.

La Figura 4 es un gráfico que muestra la recuperación de benceno en el gas procedente del separador para diversas concentraciones de benceno en el gas alimentado a la columna de absorción.

## Descripción de la invención

35 En un aspecto, la presente invención se refiere a un método para recuperación de dióxido de carbono de alta pureza a partir de una fuente gaseosa, en donde dicho dióxido de carbono de alta pureza está sustancialmente exento de contaminantes, por ejemplo óxidos de nitrógeno, compuestos de azufre y compuestos orgánicos volátiles, tales como aromáticos, y específicamente benceno.

40 Así, en un primer aspecto, la presente invención proporciona un método para la eliminación de contaminantes, que incluyen al menos benceno, de una corriente líquida de alimentación de dióxido de carbono por los pasos de c. presurización y calentamiento opcionales de la corriente líquida de alimentación de dióxido de carbono (L1); y d. introducción de la corriente líquida, obtenida opcionalmente en el paso c, en una columna flash (A3) para proporcionar una corriente líquida (L3) y una corriente gaseosa rica en dióxido de carbono (G3); e. opcionalmente, presurización del líquido que sale de la columna flash en el paso d; y f. separación del líquido obtenido en el paso d o e en un gas procedente del separador rico en dióxido de carbono (G3') y un líquido empobrecido en dióxido de carbono (L5) por medio de separación en una columna separadora (A2), caracterizado porque una fracción gaseosa del gas procedente del separador rico en dióxido de carbono (G3') se alimenta por el fondo de la columna flash (A3) del paso d.

50 Por recirculación de una fracción del gas procedente del separador a la columna flash, se encontró sorprendentemente que los contaminantes de la corriente gaseosa se eliminaban más eficazmente que en el método de la técnica anterior que describe la eliminación de NOx's de una fuente gaseosa por introducción de una columna flash. Se encontró que la alimentación de apenas 1% (mol/mol) o más del gas procedente del separador a la columna flash, tal como 2% o 4%, tenía un efecto espectacular sobre la eliminación de contaminantes.

Sorprendentemente, se encontró también que cuando se alimentaba a la columna flash 4% (mol/mol) del gas procedente del separador, cuando estaba presente en bajas concentraciones (en este contexto inferiores a 10 ppm) el benceno se eliminaba en particular eficazmente.

5 Además, se ha encontrado sorprendentemente que el benceno puede eliminarse eficazmente de la corriente líquida en la columna flash en comparación con el mismo proceso sin una columna flash. En una realización particular, la concentración de benceno en la corriente es relativamente alta, es decir mayor que 10 ppm (mol/mol). De hecho, se ha encontrado sorprendentemente que el aumento de los contenidos de benceno en la corriente daba como resultado una eliminación más eficaz del benceno en los métodos de la invención, y que consiguientemente la eliminación de benceno de acuerdo con el método de la presente invención no se ve comprometida si la concentración de benceno aumenta o varía.

10 La eliminación de benceno, que es un cancerígeno, es extremadamente importante donde el dióxido de carbono está destinado a consumo y/o tratamiento humano y/o animal. Cuando se instala una planta de recuperación de dióxido de carbono, dicha planta está diseñada a menudo con la finalidad de tener una composición específica de componentes en la corriente gaseosa que entra en la planta. Así pues, la presente invención es particularmente útil en situaciones en las que la composición de la corriente gaseosa de partida puede cambiar.

15 Adicionalmente, dado que la mayor parte del benceno se elimina durante el paso de vaporización flash, si está presente, un filtro tradicional de carbono para eliminación del benceno residual, en caso de ser necesario, puede hacerse funcionar durante un tiempo más largo antes de ser reemplazado. Así pues, la presente invención proporciona el uso de una columna flash en una planta de recuperación de dióxido de carbono para eliminar benceno, y particularmente en caso de estar presente en el gas de alimentación dióxido de carbono a niveles de al menos 1, 2, 4, 6, 8 ó 10 ppm o mayor.

20 En diversas realizaciones del método, el paso de vaporización flash va precedido por los pasos de: a. alimentar un gas que comprende dióxido de carbono, oxígeno, N<sub>2</sub>, óxidos de nitrógeno, contaminantes orgánicos volátiles, particularmente benceno, a una columna de absorción; y/o b. absorber el gas en un agente absorbente, con lo cual el gas se separa en un gas pobre en dióxido de carbono y un líquido rico en dióxido de carbono, y c. presurizar y calentar el líquido obtenido en el paso b, y seguido opcionalmente por los pasos de: e. presurizar el líquido que sale de la columna flash en el paso d; y/o f. separar el líquido obtenido en el paso e en un gas procedente del separador rico en dióxido de carbono y un líquido empobrecido en dióxido de carbono por medio de separación en una columna separadora; y g. alimentar una fracción del gas procedente del separador rico en dióxido de carbono en el fondo de la columna flash 4 del paso d. La totalidad o algunos de los pasos pueden estar presentes, en caso requerido.

25 En otras realizaciones adicionales, el método comprende además los pasos de: h. lavar el gas obtenido en el paso f; y/o j. deshidratar el gas rico en dióxido de carbono, v.g. obtenido en el paso h; y/o k. condensar los gases ricos en dióxido de carbono obtenidos y/o l. destilar la corriente rica en dióxido de carbono, v.g. el dióxido de carbono condensado del paso k y/o m almacenar el dióxido de carbono en un tanque de almacenamiento. Cualquiera de los pasos de operación anteriores puede ir precedido por presurización y/o enfriamiento o calentamiento en caso apropiado.

30 En otra realización adicional, cualquiera de las corrientes ricas en dióxido de carbono obtenidas anteriormente puede dividirse en dos fracciones, una de las cuales se recircula y se alimenta al fondo de la columna flash. En esta realización, puede omitirse el paso g. Como en el caso del gas residual del separador, estas corrientes de dióxido de carbono pueden alimentarse a una fracción de al menos 1% (mol/mol) de la corriente total. El punto en el que la corriente rica en dióxido de carbono se recircula, dependerá del grado de pureza requerido frente al rendimiento del producto deseado. Dado que la corriente de dióxido de carbono se toma más aguas abajo en la planta, el efecto de la recirculación aumentará, pero al mismo tiempo el rendimiento final disminuirá.

35 Estas realizaciones proporcionan un proceso de recuperación completa de dióxido de carbono en el cual cada uno de los pasos adicionales incluidos están presentes a menudo en un proceso de recuperación de dióxido de carbono basado en absorción.

40 La recirculación de cantidades relativamente pequeñas del gas residual del separador en el paso g (tan bajas como al menos 1%, tales como 2% o 4% (mol/mol)) del gas residual total del separador alimentado a la columna flash da como resultado un efecto espectacular sobre la eliminación de los contaminantes presentes originalmente en el gas de alimentación. Se contemplan también porcentajes mayores tales como 6, 8, 10% o más. No obstante, dado que el gas residual del separador es realmente el producto deseado, es decir dióxido de carbono sustancialmente puro, la recirculación del gas a la columna flash pondrá en compromiso el rendimiento del producto dióxido de carbono. Así pues, la fracción a reciclar debería seleccionarse prestando la debida atención al grado de purificación alcanzado en comparación con la reducción en el rendimiento de dióxido de carbono.

45 Los presentes inventores encontraron sorprendentemente que era suficiente 2% para alcanzar un efecto significativo, mientras que se requería 4% para alcanzar un efecto significativo sobre la eliminación de benceno a

concentraciones de benceno bajas en el gas de alimentación (en este contexto, más bajo significa menor que 10 ppm (mol/mol)).

Los pasos de purificación ulteriores descritos más adelante, v.g. lavado, deshidratación, condensación, destilación, etc. pueden aplicarse también al método del primer aspecto de la invención.

5 En un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método para recuperación de dióxido de carbono de alta pureza a partir de una fuente gaseosa, que comprende los pasos de:

a. alimentar un gas que comprende dióxido de carbono y contaminantes seleccionados del grupo constituido por oxígeno, N<sub>2</sub>, óxidos de nitrógeno, compuestos de azufre y contaminantes orgánicos volátiles, tales como benceno, a una columna de absorción,

10 b. absorber el gas en un agente absorbente, por el cual el gas se separa en un gas pobre en dióxido de carbono y un líquido rico en dióxido de carbono,

c. presurizar y calentar el líquido obtenido en el paso,

d. separar por medio de vaporización flash el líquido obtenido en el paso c en un gas rico en contaminantes y un líquido empobrecido en contaminantes que sale de la columna flash,

15 e. presurizar el líquido que sale de la columna flash en el paso d,

f. separar el líquido obtenido en el paso e en un gas residual del separador rico en dióxido de carbono y un líquido empobrecido en dióxido de carbono por medio de separación en una columna separadora, y

20 g. separar el gas residual del separador en dos fracciones, en donde una primera fracción se recircula y se alimenta en el fondo de la columna flash, y la segunda fracción se enfría a fin de proporcionar un gas enfriado.

Así pues, los dos aspectos de la presente invención proporcionan medios para eliminar eficazmente contaminantes de una corriente gaseosa de dióxido de carbono en una unidad de operación que utiliza una disposición más sencilla y más eficiente en costes. Adicionalmente, los métodos de la presente invención no dependen de una composición constante del gas de alimentación, contrariamente a los métodos de la técnica anterior para eliminación particularmente de benceno. De hecho, sorprendentemente, los métodos de la presente invención parecen eliminar el benceno más eficientemente a medida que aumenta la concentración de benceno en el gas de alimentación.

25

En otro aspecto, la presente invención proporciona el uso de dióxido de carbono sustancialmente puro obtenido en cualquiera de los métodos de la presente invención en aplicaciones tan diversas como v.g. productos alimenticios, dispositivos hospitalarios, recuperación de aceite o secuestro mejorado de petróleo, todos los cuales requieren dióxido de carbono con grados de pureza específicos.

30

La descripción detallada que sigue es igualmente aplicable a los diferentes aspectos de los métodos de la presente invención. Las realizaciones particulares son aplicables también igualmente a cada uno de los aspectos de la invención.

35 En principio, puede aplicarse en el proceso cualquier clase de gas que comprenda dióxido de carbono, oxígeno, N<sub>2</sub>, óxidos de nitrógeno, compuestos de azufre y contaminantes orgánicos, específicamente benceno,. En una realización preferida, sin embargo, el gas de alimentación es gas de chimenea.

40 En los pasos de absorción (paso b), puede aplicarse cualquier agente absorbente capaz de absorber dióxido de carbono, sean agentes absorbentes químicos o físicos. Como ejemplos de agentes de absorbentes físicos pueden mencionarse selexol, metanol, purisol, genosorb o morfisorb. Como ejemplos de agentes absorbentes químicos, puede mencionarse cualquier agente absorbente basado en aminas. Por el término agente absorbente "basado en aminas" se entiende cualquier agente, en el cual se ha incorporado un grupo amino, como por ejemplo alcanolaminas, tales como monoetanolamina, dietanolamina, diisopropanolamina, metildietanolamina y trietanolamina, amino-alcoholes, tales como amino-dietilenglicol, y aminoácidos y sales de aminoácidos y derivados de los mismos. Preferiblemente, se utiliza un agente absorbente basado en aminas. Otros agentes absorbentes adecuados son los mencionados en WO 2005087349 y WO 2005087350.

45

En la mayoría de los casos, el agente absorbente es una solución acuosa de uno de los agentes basados en aminas arriba mencionados. Sin embargo, en el método conforme a la presente invención pueden utilizarse también mezclas que comprenden dos o más de los agentes enumerados en cualquier ratio de mezcla. Está dentro de la experiencia de un especialista determinar la cantidad y composición óptimas del agente absorbente a fin de conseguir un procedimiento de absorción adecuado.

50

El líquido que sale de la columna de absorción se calienta y se presuriza luego a una presión mayor que o igual a la presión del líquido que sale del absorbedor. El propósito de la presurización es fundamentalmente facilitar el transporte del líquido. Está dentro del conocimiento de una persona experta la realización de tales procesos.

5 Como se ha explicado arriba, la introducción de los pasos de vaporización flash (pasos d) en el método de la presente invención hace posible producir un gas residual del separador, que está sustancialmente exento de oxígeno, benceno y contiene únicamente trazas de óxidos de nitrógeno. Sin embargo, a fin de alcanzar este efecto beneficioso, la columna flash tiene que operar a una temperatura más alta y una presión que es mayor que o está próxima a las condiciones de equilibrio de la corriente líquida que sale de la columna de absorción. En tales condiciones, el líquido que entra en la columna flash será insaturado, siendo posible la liberación de componentes no saturados. Por tanto, debido a las nuevas condiciones de equilibrio, sustancialmente la totalidad de O<sub>2</sub> y la mayor parte de NO<sub>x</sub> se eliminarán de la columna flash en la corriente gaseosa, y por tanto no alcanzarán nunca la columna separadora.

15 En una realización preferida, la temperatura del líquido obtenido en el paso c está comprendida en el intervalo de 70°C a 140°C, más preferiblemente en el intervalo de 90°C a 120°C, y muy preferiblemente en el intervalo de 95°C a 110°C, y la presión de dicho líquido está comprendida en el intervalo de 0,1 bar a 3 bar, más preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 2 bar, y muy preferiblemente en el intervalo de 1 bar a 2 bar. Por lo general, la operación fuera de estos intervalos no es económicamente factible. Una persona experta en la técnica conocerá el modo de realizar dichos procedimientos de presurización y calentamiento.

20 El gas obtenido en los pasos d, que comprende una cantidad significativa de dióxido de carbono además de oxígeno, N<sub>2</sub>, óxidos de nitrógeno y opcionalmente agua, compuestos de azufre y compuestos orgánicos volátiles, puede reciclarse a la columna de absorción para un segundo procedimiento de recuperación de dióxido de carbono. Alternativamente, dicho gas puede desecharse.

25 El líquido que sale de la columna flash se presuriza a una presión que es mayor que o igual a la presión del líquido que sale de la columna flash antes de entrar en la columna separadora. Una persona experta en la técnica conocerá el modo de realizar dicha presurización.

30 En la columna separadora, el líquido presurizado procedente de la columna flash se separa en un gas rico en dióxido de carbono y un líquido empobrecido en dióxido de carbono. Como se ha mencionado arriba, debido a la eliminación de oxígeno y óxidos de nitrógeno en la columna flash, el contenido de O<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> se reducirá espectacularmente en la corriente de gas residual del separador. Debido a la cantidad reducida de NO<sub>x</sub> y la cantidad muy limitada de O<sub>2</sub> en el gas residual del separador, la reacción de equilibrio:  $\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{NO}_2$ , se desplazará hacia la izquierda para formar principalmente NO.

35 El líquido obtenido en los pasos f, que comprende principalmente el agente absorbente, opcionalmente una solución acuosa del agente absorbente, puede reciclarse y mezclarse con el agente absorbente utilizado para absorber el gas en el paso b. No obstante, antes de entrar en la columna de absorción, puede ser necesario un ajuste de la temperatura y/o la presión de dicho líquido.

El gas que sale de la columna separadora G3' (véase Fig. 3) se somete luego a un tratamiento de purificación aguas abajo. No obstante, en ciertas circunstancias, el gas residual del separador puede ser de pureza tan alta que no sea necesaria la purificación subsiguiente.

40 En una realización actualmente preferida de la presente invención, el gas G3' que sale de la columna separadora se divide en dos fracciones, alimentándose la primera fracción directamente al fondo de la columna flash.

45 Así, en esta realización, la columna flash se alimenta con un gas dióxido de carbono templado y húmedo por el fondo de la columna. La recirculación de la corriente de gas residual del separador a la columna flash tiene un efecto espectacular sobre la eliminación tanto de nitrógeno como de oxígeno y por tanto de NO<sub>x</sub>'s así como de compuestos orgánicos volátiles, y en particular aromáticos tales como benceno, con indiferencia de la cantidad de benceno presente en la corriente gaseosa a purificar en la columna flash.

Adicionalmente, cuando se introduce esta fracción del gas residual del separador en la columna flash, el benceno se eliminará más eficientemente y en particular para concentraciones menores que 10 ppm en el gas de alimentación.

50 En una realización, la segunda fracción del gas residual del separador se enfría y se alimenta luego a una columna de lavado. En esta columna, cualesquiera contaminantes solubles en el líquido de lavado pueden eliminarse del gas. Un líquido de lavado preferido es agua, debido a la baja solubilidad del dióxido de carbono en el agua. Una persona experta en la técnica conocería el modo de realizar un paso de lavado de este tipo.

55 En particular, cuando se utilizan soluciones acuosas como absorbente, parte del agua en estado gaseoso en el gas residual del separador puede condensarse en el paso de enfriamiento, reciclarse y mezclarse opcionalmente con el líquido que entra en la columna flash o en cualquier otro punto del proceso aguas arriba. Por tanto, por introducción de esta recirculación, se consigue un ajuste del balance de agua minimizando la necesidad de un suministro de agua externo.

El gas que sale de la columna de lavado está ahora sustancialmente exento de cualesquiera contaminantes solubles, tales como absorbente.

El gas se presuriza y se enfría antes de la entrada del gas en el deshidratador. De este modo el contenido de agua se reduce. Esta presurización puede realizarse en uno o más pasos de compresión, v.g. 1, 2 ó 3 o aún más.

5 En los casos en que no se incluye en el método paso alguno de lavado, el gas residual del separador puede enfriarse en una realización y presurizarse antes de entrar en el deshidratador. Alternativamente, la deshidratación puede realizarse antes de compresión o durante la compresión. Está dentro del conocimiento de una persona experta realizar estas regulaciones de presión y temperatura.

10 En la unidad de hidratación se elimina agua. Particularmente cuando se utiliza adsorción, pueden eliminarse eficazmente los compuestos oxigenados y compuestos orgánicos volátiles. Ejemplos de compuestos oxigenados, que pueden eliminarse, son acetaldehído y metanol. Un especialista conocería el modo de operación de una unidad de deshidratación convencional.

15 En una realización particular, el gas que sale de la columna separadora se alimenta directamente al deshidratador sin un paso de lavado. En otra realización, el gas se somete al paso de lavado antes de ser alimentado al deshidratador.

20 El gas seco entra luego en el condensador, en el cual el gas se separa en un líquido rico en dióxido de carbono y una mezcla gaseosa de dióxido de carbono y gases no condensables, v.g. NO, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>. El gas que entra en el condensador está sustancialmente exento de NO<sub>2</sub>. Debido a la incorporación de la columna flash entre la columna de absorción y la columna separadora, prácticamente la totalidad de O<sub>2</sub> y una mayor parte del NO<sub>x</sub> se eliminan de la corriente de gas. Por consiguiente, el equilibrio químico:  $\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{NO}_2$ , se desplaza acusadamente hacia la izquierda, y las trazas de cualquier NO<sub>x</sub> presentes se encontrarán principalmente en la forma de NO. Esto es cierto todavía cuando el gas entra en el condensador. Por tanto, prácticamente no está presente en el gas cantidad alguna de NO<sub>2</sub> contaminante y no puede transferirse en absoluto NO<sub>2</sub> a la fase líquida de dióxido de carbono condensado, de la cual es muy difícil su eliminación.

25 Además de la recirculación del gas residual del separador al fondo de la columna flash, se contempla de acuerdo con todas y cada una de las realizaciones descritas en esta memoria que cualquier corriente rica en dióxido de carbono sustancialmente puro más aguas abajo de una planta de purificación puede alimentarse alternativamente a la columna flash en lugar del gas residual del separador. De acuerdo con ello, una fracción de la corriente rica en dióxido de carbono que sale del lavador del paso h y/o una fracción de la corriente de dióxido de carbono que sale del deshidratador del paso j; y/o la corriente rica en dióxido de carbono que sale del condensador del paso k; y/o la corriente rica en dióxido de carbono que sale del destilador del paso l; y/o m. dióxido de carbono procedente de un tanque de almacenamiento puede alimentarse a la columna flash en caso apropiado en lugar gas residual del separador. En situaciones en las que la corriente de dióxido de carbono se encuentra en estado líquido, este líquido debería someterse a re-ebullición antes de entrar en la columna flash. La re-ebullición está dentro de la experiencia en la técnica.

35 Adicionalmente, debido al contenido muy bajo de cualesquiera contaminantes, se ha encontrado que el coeficiente global de transmisión de calor se incrementa y la temperatura del punto de rocío del gas se eleva en comparación con las plantas convencionales para recuperación de dióxido de carbono. Por tanto, el requerimiento de energía para la operación del condensador se reduce. Además, la presión de aspiración para los compresores de refrigeración en el proceso de condensación se incrementa debido al bajo contenido de contaminantes, haciendo más eficiente el modo de operación.

40 En el condensador, se licúa parte del dióxido de carbono gaseoso. La cantidad de dióxido de carbono condensado viene determinada por la temperatura y la presión de acuerdo con las leyes termodinámicas. Sin embargo, en el condensador es necesario eliminar continuamente algo del gas a fin de evitar una acumulación de los contaminantes. Por consiguiente, se descargará también algo del dióxido de carbono gaseoso. No obstante, cuanto menor es la cantidad de contaminantes que entra en el condensador, tanto menor es el requerimiento de liberar gases del condensador. Como resultado, el rendimiento de producto se ve incrementado, cuando se compara la planta de acuerdo con la presente invención con una planta convencional.

45 Está dentro de la experiencia de un especialista ordinario la determinación de las condiciones óptimas para operación del condensador.

50 El líquido que sale del condensador puede entrar a continuación en una columna de destilación. Este paso de destilación es opcional y la necesidad de dicho paso dependerá de la pureza del dióxido de carbono obtenido en el condensador. Durante la destilación, se destilan cualesquiera trazas de NO presentes en el líquido. Por tanto, el dióxido de carbono líquido producido es de pureza muy alta.

55 Opcionalmente, el líquido que sale de la columna de destilación puede entrar en un rehervidor antes de introducir el dióxido de carbono líquido en un tanque de almacenamiento. Por introducción de un rehervidor en conexión con la columna de destilación, puede obtenerse un producto dióxido de carbono de mayor pureza.



En una realización alternativa, el gas procedente de la unidad deshidratadora se alimenta directamente al fondo de la columna de destilación, omitiendo así el rehervidor.

El modo de diseñar y operar una columna de destilación de este tipo opcionalmente junto con un rehervidor está dentro del conocimiento de una persona experta.

- 5 Como se ha mencionado arriba, una ventaja adicional de un método de acuerdo con la presente invención es que no es necesario el paso de oxidación del gas residual del separador. Por tanto, se evita el uso de productos químicos peligrosos.

10 Otro aspecto adicional de la presente invención se refiere al uso de cualquiera de los métodos conforme a la invención para la producción de dióxido de carbono de alta pureza. La pureza del producto dióxido de carbono es preferiblemente de calidad de grado alimentario o adecuada para recuperación mejorada de aceites (EOR) o secuestro, y por tanto utilizable como componente en cualquier clase de industria alimentaria o en la industria del petróleo. En una realización particularmente preferida, el dióxido de carbono producido conforme a l método de la invención se utiliza como componente en bebidas refrescantes.

En otro aspecto adicional, se proporciona una planta para recuperación de dióxido de carbono de alta pureza.

15 Una planta de este tipo comprende una columna de absorción que tiene una salida de gas y una salida de líquido, estando conectada dicha salida de líquido a una columna flash que tiene una salida de gas y una salida de líquido, estando conectada dicha salida de líquido a una columna separadora que tiene una salida de gas y una salida de líquido, y donde dicha salida de gas está conectada opcionalmente a una columna de lavado. La columna de lavado  
20 opcional tiene una salida de gas y una salida de líquido, estando conectada dicha salida de gas opcional a un deshidratador que tiene una salida de gas, que está conectada a un condensador que tiene una salida de gas y una salida de líquido desde la cual el dióxido de carbono líquido producido fluye al tanque de almacenamiento.

En los casos en que no está presente la columna de lavado opcional, la salida de gas de la columna separadora está conectada al deshidratador.

25 En una realización preferida, la salida de líquido del condensador está conectada a una columna de destilación que tiene una salida de líquido desde la cual el dióxido de carbono líquido producido fluye al tanque de almacenamiento.

La columna de absorción a utilizar puede ser cualquier columna conocida en la técnica adecuada para la realización de la absorción de dióxido de carbono gaseoso en un agente absorbente. Ejemplos de columnas de absorción de utilización adecuada son columnas que contienen estructuras internas de elementos de transferencia de masa tales como bandejas o relleno aleatorio o estructurado.

30 La columna flash puede ser cualquier clase de columnas de destilación flash conocidas en la técnica. Ejemplos de columnas flash adecuadas son columnas que contienen estructuras internas o elementos de transferencia de masa, tales como bandejas o relleno aleatorio o estructurado. Una persona experta puede determinar fácilmente si se requiere una o más columnas de destilación flash de alta presión o una o más columnas de destilación de baja presión, o una combinación de las mismas a fin de obtener un resultado favorable. Estará también dentro del  
35 conocimiento de la persona experta determinar si un resultado deseado se alcanza mejor utilizando una sola columna, o utilizando dos o más columnas conectadas en serie o en paralelo.

La columna separadora a utilizar en la planta puede ser cualquier columna de relleno conocida en la técnica. Ejemplos de columnas separadoras adecuadas son columnas que contienen estructuras internas o elementos de transferencia de masa tales como bandejas o relleno aleatorio o estructurado.

40 La columna de lavado puede ser cualquier tipo de columna de lavado conocida en la técnica. Preferiblemente, la columna a utilizar contiene estructuras internas o elementos de transferencia de masa tales como bandejas o relleno aleatorio o estructurado a fin de obtener una distribución satisfactoria del agua de lavado y a fin de obtener un contacto óptimo entre el gas y el agua.

45 El deshidratador se incorpora a fin de eliminar agua y otras impurezas 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. Como ejemplos de unidades de deshidratación pueden mencionarse el adsorbente TSA con tamices moleculares y filtros de partículas de carbón activo. Otros tipos de deshidratadores incluyen unidades MEG o TEG.

50 El condensador a utilizar en la planta puede ser cualquier tipo de cambiador de calor adecuado para la condensación. Una persona experta conocería el modo de diseñar el condensador teniendo en cuenta la temperatura, presión y composición química del gas que entra en el condensador.

La columna de destilación puede ser cualquier clase de columna conocida en la técnica adecuada para separar por destilación dióxido de carbono líquido. Estará dentro del conocimiento de la persona experta determinar si un resultado deseado se obtiene mejor utilizando una sola columna, o utilizando dos o más columnas conectadas en

serie o en paralelo. Las columnas de destilación de utilización más adecuada son columnas de relleno normal con una caída de presión baja, aunque pueden emplearse también columnas de bandejas.

5 En una realización preferida, la salida de gas de la columna flash está conectada a la columna de absorción. Por esta configuración, el gas que sale de la columna flash puede reciclarse a la columna de absorción. Esta recirculación tiene el efecto beneficioso de proporcionar un segundo paso de recuperación del dióxido de carbono, que se transfirió desde la fase líquida a la fase gaseosa durante el paso de vaporización flash y, por tanto, podría haberse perdido en caso contrario.

10 En otra realización preferida, la salida de líquido de la columna separadora está conectada a la columna de absorción, lo cual hace posible reciclar el líquido que sale de la columna separadora. El efecto beneficioso de esta recirculación es la reutilización del agente absorbente, que en caso contrario tendría que desecharse.

15 En otra realización preferida adicional, la salida de gas residual del separador, que está conectada a la columna de lavado, está conectada también a la columna flash. En esta realización, el agua en estado gaseoso se elimina del gas residual del separador cuando el gas residual del separador se enfría por medio de condensación, y el agua líquida se recicla luego opcionalmente a la columna flash. Por este modo de operación, es posible ajustar el balance de agua en la planta.

En otra realización preferida adicional, la salida de líquido de la columna de destilación está conectada a un rehervidor para aumentar la pureza del dióxido de carbono producido.

20 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 conocen el caudal 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.

25 Cuando se seleccionan materiales adecuados para cada una de dichas unidades, es preciso prestar una consideración especial a la temperatura, la presión, y las propiedades químicas y físicas y los gases y líquidos a tratar. Tales consideraciones estarán dentro del conocimiento de una persona experta en la técnica. Sin embargo, debido al bajo contenido de contaminantes en el gas residual del separador, el equipo de aguas abajo está menos expuesto a los ataques de los productos químicos críticos (tales como O<sub>2</sub> en las aplicaciones EOR) en comparación con las plantas convencionales.

30 Adicionalmente, una persona experta puede reconocer fácilmente que la selección y el control de los parámetros de procesos dependerán de la composición química del gas que entra en la planta así como de la composición química y las condiciones físicas de los gases y líquidos en cada paso del método. Los cálculos para determinación del número y tamaño de los cambiadores de calor para minimizar el consumo de energía para calentamiento y enfriamiento son procedimientos estándar para una persona experta en la técnica. Asimismo, la selección de las unidades para aumentar y disminuir la presión de las corrientes gaseosas y líquidas está dentro del área de trabajo de una persona experta.

35 En lo que sigue, la invención se describe con mayor detalle con referencia a las realizaciones actualmente más preferidas, que se muestran en las Figuras 2 y 3 y con referencia a una planta convencional, que se muestra en la Figura 1. Dichas figuras representan diagramas de flujo esquemáticos para la recuperación de CO<sub>2</sub>.

**Ejemplo conforme a la invención**

40 Para la realización actualmente más preferida, se dan en la tabla siguiente datos con respecto a presión y temperatura así como la composición química de las corrientes gaseosas y líquidas interesantes. Todas las referencias a presiones se hacen con respecto a la presión total. Todos los porcentajes y especificaciones de ppm están basados en fracciones molares. Para datos relativos a las corrientes gaseosas, los datos especificados están basados en gases húmedos. En este ejemplo, se hace referencia a la Figura 3.

Tabla 1. Presión, temperatura y composición química de corrientes gaseosas y líquidas seleccionadas para la planta conforme a la presente invención, en la cual se incluye una columna flash.

	Presión (bar)	Temp. (°C)	CO <sub>2</sub> moles	O <sub>2</sub> moles	NO <sub>2</sub> moles	NO moles
Gas G1 que entra en la columna de absorción	1,02	47	11%	3,4%	3 ppm	100 ppm
Gas G2 que sale de la columna de absorción	1,02	43	600 ppm	3,8%	< 1 ppm	115 ppm
Líquido L1 que sale de la columna de absorción	1,02	48	1,3%	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm
Líquido L2 que entra en la columna flash	3	95	1,2%	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm
Gas G3 que sale de la columna flash	1,3	94	38%	420 ppm	< 1 ppm	110 ppm

	Presión (bar)	Temp. (°C)	CO <sub>2</sub> moles	O <sub>2</sub> moles	NO <sub>2</sub> moles	NO moles
Líquido L3 que entra en el separador	3	94	1,2%	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm
Líquido L4 después del separador	2	112	0,6%	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm
Líquido L5 antes de la columna de absorción	2	63	0,6%	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm
Gas G4 que sale del separador después del enfriamiento	1,2	45	92%	1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm
Gas G5 que sale de la columna de lavado	1,2	45	92%	1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm
Gas G6 que entra en el deshidratador	17	20	99,9%	1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm
Gas G7 que entra en el condensador	17	20	~100%	1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm
Gas G8 que sale del condensador	17	-24	~100%	20 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm
Líquido L6 que sale del condensador	17	-24	~100%	1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm
Gas G9 recirculado desde el rehervidor a la columna de destilación	17	-24	~100%	3 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm
Líquido L7 que sale del rehervidor	17	-24	100%	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm

El gas G1 alimentado a la planta es un gas de chimenea que comprende 11% CO<sub>2</sub>, 3,4% O<sub>2</sub>, 3 ppm NO<sub>2</sub>, y 100 ppm NO. Este gas entra en la columna de absorción A1 a una temperatura de 47°C y una presión de 1,02 bar. Los otros componentes principales en el gas de alimentación son 76,6% N<sub>2</sub> y 7,6% H<sub>2</sub>O.

5 En la columna de absorción A1, el gas de alimentación G1 se mezcla con el líquido L5, que se recicla desde la columna separadora A2. Como el agente absorbente se utiliza una solución acuosa de monoetanolamina. La corriente de gas G<sub>2</sub> que sale de la columna de absorción A1 tiene una temperatura de 43°C y una presión de 1,02 bar, y comprende 600 ppm CO<sub>2</sub>, 3,8% O<sub>2</sub>, < 1 ppm NO<sub>2</sub>, y 115 ppm NO. Otro componente importante es N<sub>2</sub>, que está presente en el gas G<sub>2</sub> en una proporción de 87%.

10 La corriente líquida L1 que sale de la columna de absorción A1 comprende la solución acuosa de monoetanolamina, en la cual los contenidos de O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> y NO son < 1 ppm. Cuando sale de la columna de absorción A1, la corriente líquida L1 tiene una temperatura de 48°C y una presión de 1,02 bar. Sin embargo, antes de entrar en la columna flash A3 como el líquido L2, la temperatura se incrementa a 95°C y la presión se incrementa a 3 bar.

15 En la columna flash A3, el líquido L2 se separa en una corriente gaseosa G3 y una corriente líquida, las cuales salen ambas de la columna flash A3 a una temperatura de 94°C y una presión de 1,3 bar. El gas G3 que sale de la columna flash A3 comprende 38% CO<sub>2</sub>, 420 ppm O<sub>2</sub> y 110 ppm NO. El contenido de NO<sub>2</sub> en G3 es < 1 ppm. Otros componentes, tales como H<sub>2</sub>O, compuestos oxigenados como por ejemplo acetaldehído, compuestos orgánicos volátiles, y argón, están presentes también en el gas G3. En la realización específica que se muestra en la Figura 1, la corriente de gas G3 se recicla a la columna de absorción A1. El componente principal del líquido que sale de la columna flash A3 es la solución acuosa de monoetanolamina.

20 La presión de la corriente líquida que sale de la columna flash A3 se incrementa luego a 3 bar inmediatamente antes de entrar en la columna separadora A2.

25 En el separador A2, el líquido L3 se separa en una corriente gaseosa y una corriente líquida. La corriente líquida L4 tiene una temperatura de 112°C y una presión de 2 bar, y el contenido de CO<sub>2</sub> es 0,6 ppm, mientras que los contenidos de O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, y NO son < 1 ppm. En la realización que se muestra en la Figura 1, la corriente líquida L4 se recicla a la columna de absorción A1 como la corriente líquida L5. No obstante, antes de entrar en la columna de absorción A1, la temperatura de la corriente líquida L5 se reduce a 63°C.

30 La corriente de gas residual del separador se enfría luego a una temperatura de 45°C. En la realización representada, parte del gas (en su mayoría agua en estado gaseoso) se condensa durante el paso de enfriamiento, y dicho líquido condensado se recicla y se mezcla con la corriente líquida, que va a entrar en la columna flash A3. La parte del gas condensado, que no se condensa (es decir el gas G4), se introduce a continuación en la columna de lavado A4 a una temperatura de 45°C y una presión de 1,2 bar. Ulteriormente, el contenido de los componentes químicos interesantes en esta corriente constituye 92% CO<sub>2</sub> y 1 ppm O<sub>2</sub>, mientras que los contenidos de NO<sub>2</sub> y NO son < 1 ppm.

35 El gas G5 sale de la columna de lavado A4 a las mismas temperatura y presión que a la entrada en dicha columna. Adicionalmente, el contenido de CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> se mantiene también inalterado. Después de ello, la presión de este gas se incrementa a 17 bar y la temperatura se reduce a 20°C antes que el gas G6 entre en el deshidratador A5. Al

entrar en el deshidratador A5, el gas G6 contiene 99,9% CO<sub>2</sub> y 1 ppm O<sub>2</sub>. En el deshidratador A5, las trazas de agua, compuestos oxigenados y materias orgánicas volátiles se eliminan. Por tanto, cuando el gas G7 sale del deshidratador A5, el contenido de CO<sub>2</sub> ha aumentado a ~ 100%. La temperatura y la presión del gas no cambian durante la deshidratación.

- 5 Por tanto, el gas G7 entra en el condensador A8 con una temperatura de 20°C, una presión de 17 bar, y un contenido de CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> de ~ 100% y 1 ppm, respectivamente. El gas G8, que se descarga del condensador, comprende ~ 100% de CO<sub>2</sub> y 20 ppm O<sub>2</sub>. Los contenidos de NO<sub>2</sub> y NO en esta corriente de gas son < 1 ppm.

- 10 El líquido L6 que sale del condensador A6 se conduce luego a una columna de destilación A7 a una temperatura de -24°C y una presión de 17 bar. En la realización específica que se muestra en la Figura 2, la columna de destilación A7 está conectada a un rehervidor A8 a fin de aumentar la pureza del producto líquido CO<sub>2</sub> L7. En esta configuración, un gas G9 que comprende ~ 100% CO<sub>2</sub> y 3 ppm O<sub>2</sub> se recicla del rehervidor A9 a la columna de destilación A8. La corriente de producto L7 sale de la planta a una temperatura de -24°C y una presión de 17 bar. El contenido de CO<sub>2</sub> se expresa como 100% dado que esta corriente contiene sólo trazas de O<sub>2</sub> (< 1 ppm) y N<sub>2</sub> (< 1 ppm).

15 **Ejemplo comparativo**

- 20 Se describe a continuación en comparación una planta sin un paso de vaporización flash. Esta planta es idéntica a la planta conforme a la presente invención con la excepción de que no se incluye columna flash alguna entre la columna de absorción y la columna separadora. Los datos con respecto a presión y temperatura así como a la composición química de las corrientes interesantes gaseosas y líquidas para una planta convencional se dan en la tabla siguiente. Todas las referencias a presiones se hacen con relación a la presión total. Todos los porcentajes y especificaciones de ppm están basados en fracciones molares. Para los datos concernientes a las corrientes gaseosas, los datos especificados están basados en gases húmedos. En este ejemplo, se hace referencia a la Figura 1.

- 25 Tabla 2. Presión, temperatura y composición química de corrientes seleccionadas gaseosas y líquidas para la planta convencional, en la cual no se incluye columna flash.

	Presión (bar)	Temp. (°C)	CO <sub>2</sub> moles	O <sub>2</sub> moles	NO <sub>2</sub> moles	NO moles
Gas G1 que entra en la columna de absorción	1,02	47	11%	3,4%	3 ppm	100 ppm
Gas G2 que sale de la columna de absorción	1,02	44	640 ppm	3,8%	< 1 ppm	112 ppm
Líquido L1 que sale de la columna de absorción	1,02	48	1,4%	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm
Líquido L2 que entra en la columna separadora	3	95	1,3%	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm
Líquido L4 después del separador	2	112	0,6%	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm
Líquido L5 antes de la columna de absorción	2	63	0,6%	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm
Gas G4 que sale del separador después del enfriamiento	1,2	45	92%	65 ppm	< 1 ppm	20 ppm
Gas G5 que sale de la columna de lavado	1,2	45	92%	65 ppm	< 1 ppm	20 ppm
Gas G6 que entra en el deshidratador	17	20	99,8%	70 ppm	< 1 ppm	20 ppm
Gas G7 que entra en el condensador	17	20	99,9%	70 ppm	< 1 ppm	20 ppm
Gas G8 que sale del condensador	17	-25	98,0%	1250 ppm	< 1 ppm	20 ppm
Líquido L6 que sale del condensador	17	-25	99,9%	90 ppm	20 ppm	1 ppm
Gas G9 recirculado desde el rehervidor a la columna de destilación	17	-24	99,9%	180 ppm	< 1 ppm	2 ppm
Líquido L7 que sale del rehervidor	17	-24	~100%	12 ppm	20 ppm	< 1 ppm

- 30 En esta planta, el gas G1 alimentado a la planta es un gas de chimenea que comprende 11% CO<sub>2</sub>, 3,4% O<sub>2</sub>, 3 ppm NO<sub>2</sub>, y 100 ppm NO. Este gas entra en la columna de absorción A1 a una temperatura de 47°C y una presión de 1,02 bar. Los otros componentes principales en el gas de alimentación son 76,6% N<sub>2</sub>, y 7,6% H<sub>2</sub>O. Por tanto, el gas de alimentación es idéntico al gas de alimentación utilizado para describir la planta conforme a la presente invención.

En la columna de absorción A1, el gas de alimentación G1 se mezcla con el líquido L5, que se recicla desde la columna separadora A2. Como el gas absorbente se utiliza una solución acuosa de monoetanolamina. La corriente

de gas G2 que sale de la columna de absorción A1 tiene una temperatura de 44°C y una presión de 1,02 bar, y comprende 640 ppm CO<sub>2</sub>, 3,8% O<sub>2</sub>, < 1 ppm NO<sub>2</sub>, y 112 ppm NO.

5 La corriente líquida L1 que sale de la columna de absorción A1 comprende la solución acuosa de monoetanolamina. Los contenidos de O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> y NO son < 1 ppm. Cuando sale de la columna de absorción A1, la corriente líquida L1 tiene una temperatura de 48°C y una presión de 1,02 bar. Este líquido se conduce a la columna separadora A2. Sin embargo, antes de entrar en la columna separadora A2 como el líquido L2, la temperatura se incrementa a 95°C y la presión se incrementa a 3 bar.

10 En el separador A2, el líquido L2 se separa en una corriente gaseosa y una corriente líquida. La corriente líquida L4 tiene una temperatura de 112°C y una presión de 2 bar, y el contenido de CO<sub>2</sub> es 0,6 ppm, mientras que los contenidos de O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> y NO son < 1 ppm. En la realización que se muestra en la Figura 2, la corriente líquida L4 se recicla a la columna de absorción A1 como la corriente líquida L5. No obstante, antes de entrar en la columna de absorción A1, la temperatura de la corriente líquida L5 se reduce a 63°C.

15 La corriente de gas que sale del separador, se enfría luego a una temperatura de 45°C. En la realización representada, parte del gas (en su mayoría agua en estado gaseoso) se condensa durante el paso de enfriamiento, y dicho líquido condensado se recicla y se mezcla con la corriente líquida, que va a entrar en la columna de la columna separadora A2. La parte del gas condensado que no se condensa (es decir el gas G4), entra subsiguientemente en la columna de lavado A4 a una temperatura de 45°C y una presión de 1,2 bar. Adicionalmente, el contenido de los componentes químicos interesantes en esta corriente constituye 92% CO<sub>2</sub>, 65 ppm O<sub>2</sub>, y 20 ppm NO. El contenido de NO<sub>2</sub> es < 1 ppm.

20 El gas G5 sale de la columna de lavado A4 a las mismas temperatura y presión que cuando entró en dicha columna. Adicionalmente, los contenidos de CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y NO se mantienen también inalterados. Después de ello, la presión de este gas se incrementa a 17 bar, y la temperatura se reduce a 20°C antes que el gas G6 entre en el deshidratador A5. Cuando entra en el deshidratador A5, el gas G6 contiene 99,8% de CO<sub>2</sub>, 70 ppm O<sub>2</sub>, y 20 ppm NO. En el deshidratador A5, se eliminan las trazas de agua, compuestos oxigenados y compuestos orgánicos volátiles.

25 Cuando el gas G7 sale del deshidratador A5, el contenido de CO<sub>2</sub> ha aumentado a 99,9%, mientras que el contenido de O<sub>2</sub> y NO se mantiene inalterado. La temperatura y la presión del gas no cambian durante la deshidratación.

Por tanto, el gas G7 entra en el condensador A8 a una temperatura de 20°C, una presión de 17 bar, y un contenido de CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y NO de 99,9%, 70 ppm, y 20 ppm, respectivamente. El gas G8 que se descarga del condensador comprende 98,0% de CO<sub>2</sub>, 1250 ppm O<sub>2</sub>, < 1 ppm NO<sub>2</sub>, y 20 ppm NO.

30 El líquido L6 que sale del condensador A6 se conduce luego a una columna de destilación A7 a una temperatura de -25°C y una presión de 17 bar. En la realización específica que se muestra en la Figura 1, la columna de destilación A7 está conectada a un rehervidor A8 a fin de aumentar la pureza del producto líquido CO<sub>2</sub> L7. En esta configuración, un gas G9 que comprende 99,9% de CO<sub>2</sub>, 180 ppm O<sub>2</sub>, < 1 ppm NO<sub>2</sub>, y 2 ppm NO se recicla desde el rehervidor A9 a la columna de destilación A8. La corriente de producto L7 sale de la planta a una temperatura de

35 -24°C y una presión de 17 bar. El contenido de CO<sub>2</sub> se expresa como ~ 100%, dado que esta corriente contiene también contaminantes tales como 12 ppm O<sub>2</sub>, 20 ppm NO<sub>2</sub>, y < 1 ppm NO.

40 Cuando se comparan estos datos con los datos relativos al método conforme a la presente invención, está claro que los contenidos de contaminantes son notablemente mayores para la planta en la cual no se incorpora columna flash. Para comparación, es bien sabido que las especificaciones de CO<sub>2</sub> de grado alimentario establecen típicamente un máximo de 2,5 ppm NO y 2,5 ppm NO<sub>2</sub>.

En los ejemplos anteriores, se ha demostrado el efecto beneficioso de la incorporación de la columna flash en comparación con el mismo proceso global sin la columna flash.

45 En lo que sigue, se ilustra el efecto de la columna flash sobre la eliminación de benceno para niveles variables de benceno en el gas de alimentación, con y sin recirculación del gas húmedo que sale de la columna separadora al fondo de la columna flash, así como el efecto sobre la eliminación de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> (y por consiguiente NOx's) cuando se recicla una fracción del gas residual del separador.

Aunque se ilustra la recirculación del gas residual del separador, el efecto de la recirculación de cualquier otra corriente rica en dióxido de carbono como se contempla en esta memoria debería dar sustancialmente como resultado el mismo efecto.

## 50 Eliminación del benceno

En la tabla, la referencia a las corrientes gaseosas son G1, G3' y G3 que corresponden al gas alimentado a la columna de absorción A1, el gas residual del separador que sale de la columna separadora A2, y el gas que sale de la columna flash A3, respectivamente. Para una explicación ilustrativa de las corrientes, véase la Figura 3.

55 Este ejemplo se llevó a cabo esencialmente de acuerdo con el "ejemplo de la invención" anterior, en el que pueden encontrarse más detalles del proceso.

## ES 2 476 640 T3

Este ejemplo muestra la recuperación de benceno en la corriente gaseosa rica en dióxido de carbono G3' que sale del separador para diversas concentraciones de benceno (100, 10, 1, 0,5 ppm) en el gas G1 alimentado al absorbedor.

- 5 En la tabla se muestra la recuperación de benceno en el gas residual del separador en una planta de recuperación de dióxido de carbono de la técnica anterior (sin flash), en una planta con una columna flash conforme a la invención, sin (flash atmosférico) y con recirculación del gas residual del separador en el fondo de la columna flash. El gas residual del separador se alimentó como 2% y 4% (mol/mol) del gas residual del separador (atm., flash y X% de división), respectivamente.

Tabla 3

	Sin flash	Flash Atm.	Flash Atm. y 2% división	Flash Atm. y 4% división
Benceno alimentado en G1 (ppm)	Contenido de benceno en G3' (ppb)			
100	11073,96	3214,37	481,33	52,27
10	1107,54	342,67	67,19	5,27
1	110,74	55,44	25,79	0,57
0,5	55,37	39,49	23,49	0,30
	% recuperación de benceno (nG3'/nG1)			
100	11,07	3,21	0,48	0,05
10	11,08	3,43	0,67	0,06
1	11,07	5,54	2,58	0,06
0,5	11,07	7,90	4,70	0,06
	kg CO <sub>2</sub> en el reciclo en G3			
100	0	52,56	51,30	111,04
10	0	52,56	52,10	111,05
1	0	52,56	51,30	111,05
0,5	0	52,56	51,30	111,05

En la Tabla 4, se muestra el efecto de la incorporación de la columna flash sobre NO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> (y por consiguiente NO<sub>x</sub>) sin recirculación del gas residual del separador a la columna flash y con recirculación a 2% y 4% respectivamente y se resume la recuperación de benceno.

15

Tabla 4: Sumario de las concentraciones de componentes gaseosos

Efecto de la recirculación del gas residual del separador sobre la eliminación de otros componentes					
Resumen de concentraciones de los componentes en G3'		Concentración de componentes en G3'			
		Sin flash	Flash normal	Flash con 2% división	Flash con 4% división
	G1	G3'	G3'	G3'	G3'
CO <sub>2</sub>	9,80%	99,89 %	100,00%	100,00%	100,00%
N <sub>2</sub>	88,24%	1053,16 ppmV	10,65 ppmV	1,15 ppbV	0,10 ppbV
O <sub>2</sub>	1,96%	44,02 ppmV	0,74 ppmV	0,22 ppbV	0,02 ppbV
Resumen de concentraciones de benceno en G3'		Concentración de benceno en G3'			
		Sin flash	Flash normal	Flash con 2% división	Flash con 4% división
Benceno	100,00 ppmV	11,07 ppmV	3,21 ppmV	481,33 ppbV	52,27 ppbV
Benceno	10,00 ppmV	1,11 ppmV	342,67 ppbV	67,19 ppbV	5,27 ppbV
Benceno	1,00 ppmV	110,74 ppbV	55,44 ppbV	25,79 ppbV	0,57 ppbV

Efecto de la recirculación del gas residual del separador sobre la eliminación de otros componentes					
Resumen de concentraciones de los componentes en G3'		Concentración de componentes en G3'			
		Sin flash	Flash normal	Flash con 2% división	Flash con 4% división
	G1	G3'	G3'	G3'	G3'
Benceno	0,50 ppmV	55,37 ppbV	39,49 ppbV	23,49 ppbV	0,30 ppbV

En la Tabla 4, se resume la concentración de benceno, y nitrógeno cuando se purifica dióxido de carbono conforme a la presente invención. Está evidentemente claro por la tabla que la introducción del paso de flash tiene efecto sobre la eliminación de los componentes indeseables en el gas.

5 La introducción de cantidades relativamente pequeñas del gas residual del separador (dióxido de carbono gaseoso húmedo y templado) en la columna flash tiene un efecto espectacular sobre la eliminación ulterior de componentes indeseables, de tal manera que sólo estaban presentes cantidades traza comprendidas en los intervalos de ppb en el gas residual del separador.

10 En la Figura 4 se ilustra cómo se encontró de modo sorprendente e inesperado que la columna flash conseguía la eliminación más eficaz de benceno cuando la concentración en el gas de alimentación G1 era 10 ppm y mayor.

La alimentación con 4% de gas residual del separador o mayor conducía también a una eliminación eficaz con cantidades menores de benceno en el gas de alimentación (a saber, 10 ppm o menos).

## REIVINDICACIONES

1. Un método para la eliminación de contaminantes, que incluyen al menos benceno, de una corriente líquida de alimentación de dióxido de carbono (L1), procediendo dicha corriente líquida de alimentación de dióxido de carbono de una corriente gaseosa de alimentación de dióxido de carbono, que comprende los pasos de:
- 5 c. opcionalmente, presurizar y calentar la corriente líquida de alimentación de dióxido de carbono (L2); y
- d. introducir la corriente líquida (L2), obtenida opcionalmente en el paso c, en una columna flash (A3) para proporcionar una corriente líquida (L3) y una corriente gaseosa rica en dióxido de carbono (G3);
- e. opcionalmente, presurizar el líquido L3 que sale de la columna flash (A3) en el paso d; y
- 10 f. separar el líquido (L3) obtenido en el paso d o e en un gas residual del separador rico en dióxido de carbono (G3') y un líquido empobrecido en dióxido de carbono (L5) por medio de separación en una columna separadora (A2),
- caracterizado por que una fracción gaseosa del gas residual del separador rico en dióxido de carbono (G3') se alimenta por el fondo de la columna flash (A3) del paso d.
2. El método conforme a la reivindicación 1, en donde los contaminantes se seleccionan del grupo constituido por compuestos que contienen nitrógeno, tales como NOx, compuestos de azufre, y compuestos orgánicos volátiles tales como aromáticos.
3. El método conforme a la reivindicación 2, en donde la concentración de benceno en la corriente gaseosa de alimentación de dióxido de carbono varía.
4. El método conforme a las reivindicaciones 1, 2 ó 3, en donde la concentración de benceno en la corriente gaseosa de alimentación de dióxido de carbono es 1 ppm (mol/mol) o mayor.
5. El método conforme a la reivindicación 4, en donde la concentración de benceno en la corriente gaseosa de alimentación de dióxido de carbono es 10 ppm (mol/mol) o mayor.
6. El método conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la corriente gaseosa rica en dióxido de carbono (G3) que sale de la columna flash (A3) se recupera.
- 25 7. El método conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el paso flash d va precedido por los pasos de:
- a. alimentar un gas (G1) que comprende dióxido de carbono, oxígeno, N<sub>2</sub>, óxidos de nitrógeno, contaminantes orgánicos volátiles, particularmente benceno, a una columna de absorción (A1),
- 30 b. absorber el gas (G1) en un agente absorbente, por lo cual el gas se separa en un gas pobre en dióxido de carbono (G2) y un líquido rico en dióxido de carbono (L1), y
- c. presurización y calentamiento del líquido (L1) obtenido en el paso b a fin de proporcionar el líquido (L2).
8. El método conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la fracción del gas rico en dióxido de carbono alimentada a la columna flash (A3) es al menos 1% (mol/mol), preferiblemente 1-8% (mol/mol) del gas residual total del separador (G3').
- 35 9. El método conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el método va seguido por al menos uno de los pasos de:
- h. lavar el gas (G3') obtenido en el paso f por medio de una columna de lavado (A4) a fin de producir un gas (G5) sustancialmente exento de contaminantes solubles; y/o
- 40 j. deshidratar el gas (G3' o G5) obtenido en el paso f o h por medio de un deshidratador (A5) y proporcionar con ello un gas seco (G7) sustancialmente exento de agua, compuestos oxigenados, tales como acetaldehído y trazas de metanol, y compuestos orgánicos volátiles; y/o
- k. separar los gases (G3', G5 o G7) obtenidos en los pasos f, h o j en una mezcla gaseosa de líquido rico en dióxido de carbono (L6) y gases no condensables (G8) por medio de un condensador (A6); y/o
- 45 l. destilar el líquido rico en dióxido de carbono (L6) obtenido en el paso k en una columna de destilación (A7) a fin de producir dióxido de carbono líquido de alta pureza (L7) que está sustancialmente exento de óxidos de nitrógeno, compuestos de azufre y compuestos orgánicos volátiles, y/o
- m. almacenar la corriente rica en dióxido de carbono (L7) en un tanque de almacenamiento,



en donde una fracción de al menos una de las corrientes ricas en dióxido de carbono (G5, G7, L6, L7) de cualquiera de los pasos h, j, k, l ó m se recircula y se alimenta por el fondo de la columna flash (A3) del paso d.

- 5 10. El método conforme a la reivindicación 9, en donde la fracción del gas rico en dióxido de carbono alimentado a la columna flash es al menos 1% (mol/mol) del gas total de la al menos una corriente que se recircula.
11. El método conforme a cualquiera de las reivindicaciones 9-10, en donde la fracción del gas rico en dióxido de carbono alimentado a la columna flash es 1 a 8% (mol/mol) del gas total de la al menos una corriente que se recircula.
- 10 12. El método conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la corriente gaseosa de alimentación de dióxido de carbono (G1) es gas de chimenea.
13. El método conforme a cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, en donde el agente absorbente es un agente absorbente basado en amina.
- 15 14. El uso de un gas enriquecido en dióxido de carbono obtenido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores como componente en productos alimenticios, dispositivos hospitalarios o en la recuperación o secuestro mejorado de petróleo.
15. Uso conforme a la reivindicación 14, en donde el material alimenticio es una bebida.

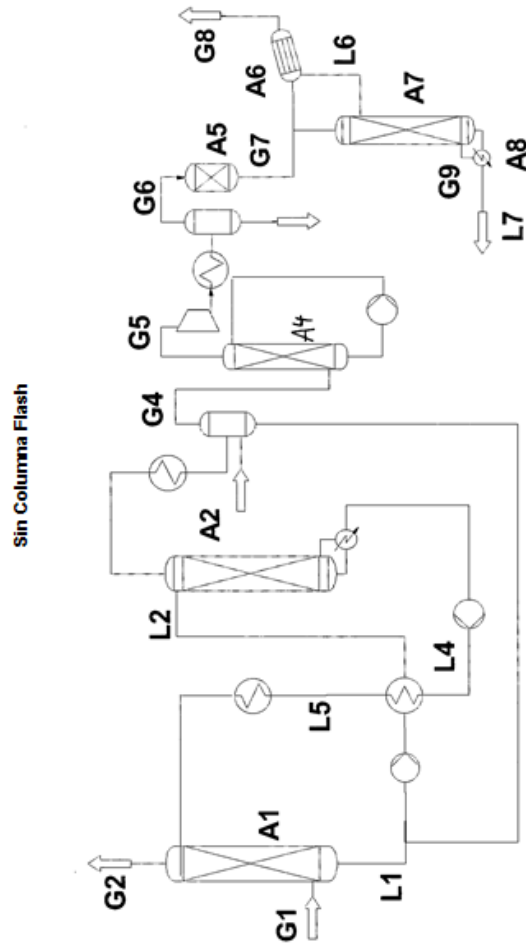


Fig. 1

Con Columna Flash,  
sin recirculación de gas del separador

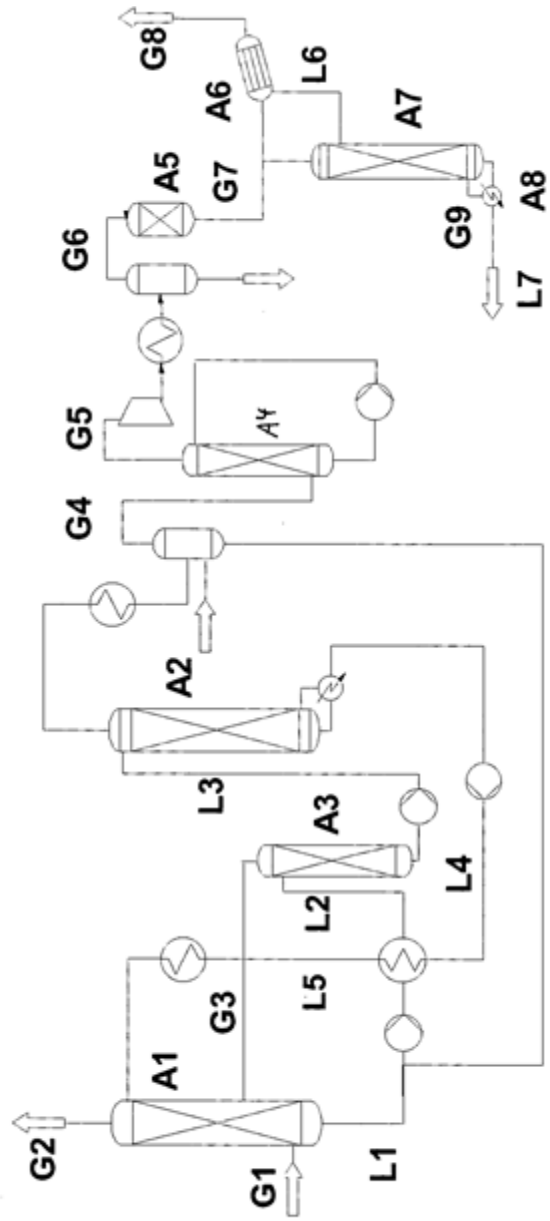


Fig. 2

Con Columna Flash,  
con recirculación de gas del separador

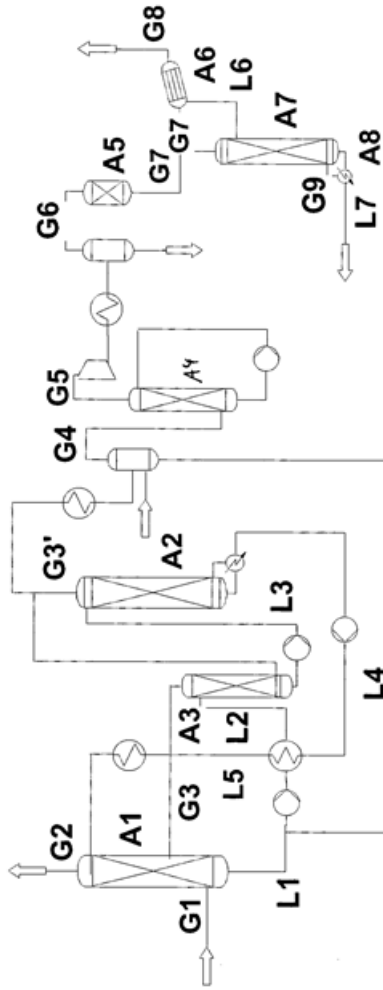


Fig. 3

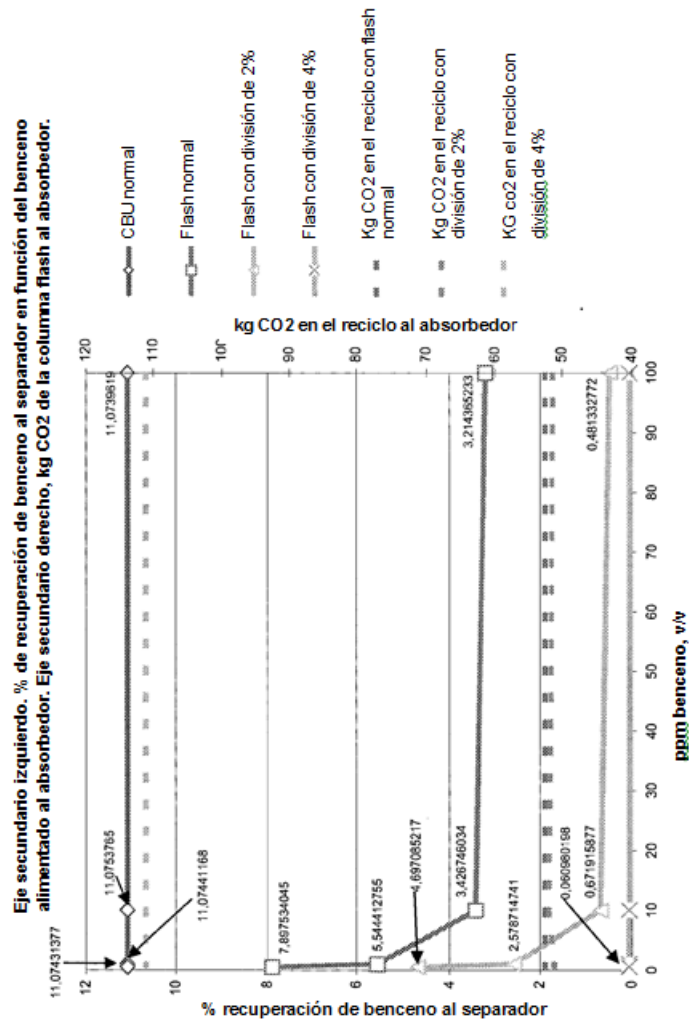


Fig. 4