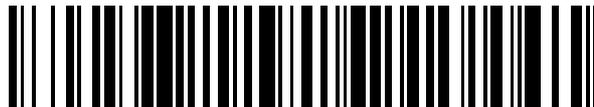


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 486 293**

51 Int. Cl.:

B01D 53/26 (2006.01)

C01B 31/20 (2006.01)

F25J 3/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2010 E 10808911 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.04.2014 EP 2516041**

54 Título: **Procedimiento y aparato de secado y compresión de una corriente rica en CO₂**

30 Prioridad:

22.12.2009 FR 0959370

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

18.08.2014

73 Titular/es:

**L'AIR LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME POUR
L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS
GEORGES CLAUDE (100.0%)
75, Quai d'Orsay
75007 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**BRIGLIA, ALAIN y
DARDE, ARTHUR**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 486 293 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

Procedimiento y aparato de secado y compresión de una corriente rica en CO₂

La presente invención se refiere a un procedimiento y a un aparato de secado y compresión de una corriente rica en CO₂.

5 La compresión de corrientes ricas en CO₂ y húmedas requiere del uso de un compresor de acero inoxidable, o de materiales todavía más nobles tales como aceros con alto contenido de níquel, con el fin de evitar la corrosión causada por el ácido carbónico u otros ácidos más fuertes resultantes de la presencia de impurezas en la corriente rica en CO₂ tales como los óxidos de nitrógeno o de azufre.

10 Un fluido rico en CO₂ contiene entre 1% en moles y 100% en moles en base seca de CO₂. El aire ambiente es 25 veces más pobre en CO₂ que el límite inferior de 1% en moles.

De esta forma, el estado de la técnica para el tratamiento de tales corrientes ricas en CO₂ se representa esquemáticamente como en la Figura 1.

1 = Suministro de la corriente rica en CO₂ (ejemplos: salida de una columna de regeneración de un disolvente (tipo aminas) o humos de oxicomustión después de un filtro primario de tipo electrostático o de un filtro de manga).

15 3 = etapa opcional de depuración fina (hasta un nivel típico del orden en partes por millón) de elementos de azufre.

5 = compresión en un compresor cuyos materiales en contacto con el gas húmedo son de acero resistente a la corrosión.

7 = secado del gas por adsorción (por ejemplo, adsorbentes de tipo de alúmina activada, tamiz molecular, gel de sílice).

20 9 = depuración opcional del gas rico en CO₂ de sus componentes ligeros (oxígeno, argón, hidrógeno, monóxido de carbono, nitrógeno, etc.) y/o de sus componentes más pesados (NO₂, N₂O₄, SO₂, etc.); las posibles variantes de esta etapa están ampliamente descritas en solicitudes de patente anteriores.

25 11 = etapa de compresión del producto final rico en CO₂, o de licuefacción del producto final rico en CO₂, con el objeto de ponerlo a disposición de un sistema de transporte (por canalización o barco), o para su utilización en un procedimiento.

Por el documento US-A-2862819 se conoce la separación de un caudal de gas rico en CO₂ por destilación, después de haberlo mezclado con un agente anticongelante, antes de comprimirlo en el compresor.

30 Según un objeto de la invención, se prevé un procedimiento de compresión de un fluido rico en CO₂ que contiene agua, en el cual el fluido rico en CO₂ se comprime en un compresor, en el que aguas arriba de la etapa de compresión, el fluido rico en CO₂ que contiene agua se divide en dos partes, se inyecta un agente anticongelante en una primera parte del fluido rico en CO₂ que contiene agua, y una segunda parte del fluido rico en CO₂ se envía al depósito de una columna de desgasificación y se mezcla un gas de cabeza de la columna con la primera parte del fluido rico en CO₂ que contiene el agente anticongelante, se enfría la primera parte y, a continuación, se envía a un separador de fases, se extrae el agua que contiene el agente anticongelante del separador de fases y se envía a la cabeza de la columna y el fluido refrigerado, depurado del agua en el separador de fases, se comprime en el compresor.

Eventualmente:

- el compresor es de acero al carbono o de baja aleación.
- el agua que contiene el agente anticongelante se trata en la columna con el fin de extraer la mayor parte del agente anticongelante, que se recicla aguas arriba de la etapa de refrigeración.
- a la entrada del separador de fases, el gas está a entre -35°C y -15°C, o entre -25°C y -15°C.
- aguas abajo del compresor, el fluido comprimido se separa a una temperatura menor que la temperatura de solidificación del agua, 0°C, preferiblemente menor que -10°C, sin haberlo secado por adsorción aguas arriba.
- se recuperan los condensados ricos en agua y que contienen el agente anticongelante durante la separación a una temperatura menor que 0°C, y se recicla el agente anticongelante después de la extracción, aguas arriba de la etapa de refrigeración.

- se recuperan los condensados ricos en agua y que contienen el agente anticongelante durante la separación a una temperatura menor que -10°C , y se recicla el agente anticongelante después de la extracción, antes de la etapa de refrigeración.
 - el agente anticongelante se extrae en la columna.
- 5 - el fluido rico en CO_2 contiene menos de 100 ppm en volumen de óxidos de azufre, incluso menos de 2.000 ppm en volumen de óxidos de azufre, incluso menos de 20.000 ppm en volumen de óxidos de azufre.

Según un aspecto adicional de la invención, se contempla un aparato de compresión de una corriente rica en CO_2 que contiene agua, el cual comprende un compresor y, aguas arriba del compresor, un conducto de alimentación de un agente anticongelante para inyectar el agente en una primera parte de la corriente rica en CO_2 que contiene agua, medios de refrigeración de la corriente rica en CO_2 que contiene un agente anticongelante, un separador de fases para extraer el agua del fluido refrigerado, una columna de desgasificación, medios para enviar una segunda parte del fluido rico en CO_2 que contiene agua al depósito de la columna, medios para enviar el agua del separador de fases en la cabeza de columna, medios para enviar el gas de cabeza de la columna para mezclarlo con la primera parte, aguas arriba de los medios de refrigeración, y medios para enviar el fluido refrigerado, depurado de agua, al compresor.

Eventualmente, el compresor es de acero al carbono.

El aparato puede comprender un compresor para comprimir la segunda parte, aguas arriba de la columna.

De este modo, no es necesario tratar todo el fluido rico en CO_2 en la columna de destilación, sino solamente la parte destinada a depurar la mezcla de agua y agente anticongelante en la columna de desgasificación.

20 La presente invención aspira a reducir considerablemente el costo de la unidad de compresión 5 y la eventual unidad de purificación 3 de la corriente rica en CO_2 , gracias a la retirada de una cantidad suficiente de agua aguas arriba de la etapa de compresión 5, para evitar la condensación de la misma durante las fases sucesivas de compresión y refrigeración en el compresor, lo cual permite el uso de acero al carbono o de baja aleación en lugar de acero inoxidable.

25 Un segundo aspecto de la invención consiste en reducir el costo de la unidad de secado 7 cuando se desea una purificación por condensación parcial y eventual destilación para mejorar la composición del CO_2 producido. Esta unidad tiene como misión esencial retirar una cantidad suficiente de agua de la corriente rica en CO_2 para evitar la congelación de la misma durante la refrigeración en la unidad 9. De este modo, pueden ser necesarios contenidos residuales de agua del orden de partes por millón para evitar la congelación a -56°C , una temperatura de base de acuerdo con la solidificación del CO_2 .

En un primer tiempo, se debe tener en consideración la forma de proceder en la unidad de secado, enfriando la corriente rica en CO_2 a aproximadamente -55°C .

35 La invención implica la inyección de un agente anticongelante, por ejemplo metanol, en cantidad suficiente para que el punto de solidificación del agua sea menor que la temperatura más fría de la unidad 9 (por ejemplo, para un punto de solidificación del agua de -54°C es preciso inyectar al menos 1 kg de metanol por 1 kg de agua contenida en el gas) y, a continuación, enfriar la mezcla hasta la temperatura deseada.

40 Una mejora consiste en enfriar el gas que contiene el agente anticongelante a una temperatura intermedia, por ejemplo entre -35°C y -15°C , claramente superior a la temperatura final deseada, de manera que se condense y, por lo tanto, se recicle una fracción significativa del agua, y del agente anticongelante que ésta contiene, limitando el consumo de agente anticongelante. Cuanto más baja sea la temperatura alcanzada, mayor es la importancia de la condensación del agua. El gas resultante de esta condensación intermedia se enfría a continuación hasta las temperaturas deseadas para el resto del procedimiento.

45 Es posible contemplar una segunda inyección de agente anticongelante después de esta primera condensación, en función de las fracciones resultantes de agua y de agente anticongelante en la fase gaseosa. El interés de una inyección múltiple será el de reducir la cantidad total que se debe inyectar, puesto que cada inyección estará adaptada a la condensación siguiente. Sin embargo, si el sistema se torna más complejo, el interés de multiplicar las inyecciones de agente anticongelante se determinará por medio de un estudio técnico y económico..

50 Un abordaje similar permite retirar agua antes de la compresión en cantidad suficiente como para poder usar un compresor de acero al carbono o de baja aleación. Se trata, en este caso, de enfriar la corriente rica en CO_2 hasta poder asegurar que no se alcanzará en ningún momento el punto de rocío en las diferentes etapas de compresión y refrigeración del compresor. De este modo, el enfriamiento a -15°C y 0,9 bar absolutos de una corriente que contiene aproximadamente 90% de CO_2 en volumen y en base seca, permite rebajar el punto de rocío en la salida del compresor (20 bar absolutos en este ejemplo) a menos de 30°C , es decir, una temperatura que se puede garantizar

fácilmente que no se alcanzará en los enfriamientos entre etapas y en la salida del compresor. El control de la temperatura de la corriente comprimida, mediante la regulación del caudal de agua de refrigeración en función de la temperatura del gas a la salida del refrigerante, es un ejemplo que permite mantener la corriente comprimida más allá del punto de rocío y, por lo tanto, de la zona de corrosión.

- 5 Por consiguiente, en relación con los sistemas actuales, es necesario añadir medios de inyección de un agente anticongelante a la corriente rica en CO₂, así como medios de refrigeración forzada para alcanzar temperaturas del orden de -15°C a presión reducida (en general, una presión próxima a la presión atmosférica).

Las ventajas de esta invención son múltiples:

- El compresor y los refrigerantes entre etapas son, por lo tanto, de acero al carbono o de baja aleación.
- 10 • Con respecto al estado de la técnica, la temperatura de aspiración está notablemente reducida: entre una aspiración a 20°C y una aspiración a -15°C, el caudal de volumen y, por lo tanto, el tamaño de la primera rueda de compresión, que define el tamaño del compresor, disminuye en 7% si se consideran 100 mbar de pérdida de carga para la refrigeración (de 1 bar absolutos a 0,9 bar absolutos). Esto se traduce en una ganancia de inversión en la máquina.
- 15 • La temperatura de aspiración se estabiliza en el transcurso del año, lo que permite operar exactamente bajo las condiciones diseñadas y, por consiguiente, mejorar la eficacia media de la máquina.
- El compresor no debe estar dimensionado de acuerdo con una temperatura de aspiración elevada, ya que ésta solo se producirá algunos días al año.
- 20 • La potencia de compresión se reduce de manera notable, tanto por la ausencia de la mayor parte de las moléculas de agua como por la aspiración más fría.
- El compresor desempeña una función de mezclador muy eficaz para el agente anticongelante en el gas que se debe tratar. Este hecho es fundamental aguas arriba de la unidad de purificación 9, dado que al ser muy bajo el contenido de agua residual (del orden de algunos centenares de partes por millón), la cantidad de agente anticongelante que se debe inyectar también es muy baja, lo cual convierte la inyección del agente anticongelante en una operación muy delicada porque es necesario garantizar que la mezcla sea muy homogénea (anticongelante en el gas).
- 25 • De hecho, se observa que la fracción de agente anticongelante que permanece en fase de vapor es básicamente igual a la fracción de agua y asegura, de esta forma, que las inyecciones intermedias de agente anticongelante no sean necesarias.
- 30 • Se evita el empleo de un costoso equipo de secado por adsorción.
- Se evita la penalización energética de la regeneración de la unidad de adsorción.

Otra variante de la invención consiste en la consideración de que, en ausencia de agua, los óxidos de azufre y los óxidos de nitrógeno no se condensarán en forma de ácidos. En lo que se refiere al ácido nítrico, al ser su punto de rocío próximo al del agua, la situación no varía en una primera estimación, se acepte o no dicha consideración. En lo que respecta al ácido sulfúrico, su punto de rocío varía entre 70°C y 150°C aproximadamente, en función de las presiones y concentraciones consideradas.

Por lo tanto, la invención consiste en no depurar la corriente rica en CO₂ de óxido de azufre antes de la compresión. Los óxidos de azufre se separarán a alta presión, por ejemplo por destilación, o serán co-secuestrados junto con el CO₂ si esa es la aplicación elegida para el CO₂.

40 La ganancia sobre la unidad de producción del gas rico en CO₂ puede ser considerable si se piensa en una central eléctrica de carbón, en la que se podría considerar no retirar el SO₂ de la corriente que se extraerá para el secuestro.

Queda por mencionar el ciclo del agente anticongelante. La mayor parte del agente anticongelante se condensará con el agua, así como otras impurezas de la corriente rica en CO₂. Resulta posible llevar a cabo una regeneración del agente anticongelante utilizando un contactor de gas/líquido, que usará una parte del gas rico en CO₂ captado antes de cualquier inyección de agente anticongelante. El contactor permitirá recuperar la casi totalidad del agente anticongelante. A continuación, el gas se mezcla con el resto del gas rico en CO₂, reduciendo de esta forma el aporte de agente anticongelante a fracciones extremadamente reducidas que permanecen en el producto y en los condensados.

50 Los condensados se pueden enviar a la caldera, en caso de haberla, para la destrucción de las trazas de agente anticongelante.

5 Por último, las trazas de agente anticongelante y de agua que permanecen en el producto rico en CO₂ no deberían interferir con el secuestro de este último, ni en su uso para la recuperación asistida de petróleo (*Enhanced Oil Recovery*). No obstante, se debe señalar que cerca del punto crítico de CO₂ (74 bar absolutos y 31,1°C), los agentes anticongelantes (en general, los alcoholes y, en particular, el metanol) y el agua forman fases líquidas independientes del CO₂, que puede ser líquido o gaseoso. Por lo tanto, se puede prever una recuperación de una fracción suplementaria del agente anticongelante asociada con una mejora de la pureza del producto de CO₂.

La Figura 2 ilustra un procedimiento según la invención.

10 Un líquido 1-00 rico en CO₂ y húmedo se divide en dos partes. Una parte se envía a un ventilador 2-5 que alimenta una columna de desgasificación 2-4. Al resto del fluido rico en CO₂ se agrega un aporte de agente anticongelante 2-03, por ejemplo metanol. La mezcla se enfría en un intercambiador 2-2 a una temperatura de entre -35°C y -15°C, y se envía a un separador de fases 2-3 para separar en él los condensados ricos en agente anticongelante. Estos condensados se envían a la columna 2-4 y el gas de cabeza 2-02 se recicla hacia el fluido rico en CO₂ y húmedo. El líquido del depósito 2-01, rico en agente anticongelante, se devuelve a la refrigeración en el intercambiador 2-2 para limitar el consumo de agente anticongelante. El intercambiador 2-2 se enfría mediante un grupo frigorífico. 15 Preferiblemente, se trata de un intercambiador del tipo de placas de aluminio soldadas. Eventualmente, con el fin de reducir los costos operativos, el fluido rico en CO₂ se puede enfriar en múltiples etapas, o ser sometido a numerosas refrigeraciones en serie (agua refrigerante, R134a, amoniaco).

20 El gas de cabeza 2-00 del separador 2-3 se envía eventualmente a una etapa de depuración fina, tal como ocurre en la técnica anterior y, seguidamente, el gas se comprime en un compresor 5 de acero al carbono o de baja aleación. A continuación, tiene lugar eventualmente una depuración opcional 9 del gas rico en CO₂ de sus componentes ligeros (oxígeno, argón, hidrógeno, monóxido de carbono, nitrógeno, etc.) y/o de sus componentes más pesados (NO₂, N₂O₄, SO₂, etc.); las variantes posibles de esta etapa están ampliamente descritas en las solicitudes de patente anteriores; eventualmente, se lleva a cabo una etapa de compresión 11 del producto final rico en CO₂, o de licuefacción del producto final rico en CO₂, con el fin de ponerlo a disposición de un sistema de transporte (por canalización o barco), o para su empleo en un procedimiento. 25

Preferiblemente, el fluido rico en CO₂ que se va a tratar por el procedimiento según la invención no contiene NO₂.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de compresión de un fluido rico en CO₂ que contiene agua, en el cual el fluido rico en CO₂ se comprime en un compresor (5), aguas arriba de la etapa de compresión, el fluido rico en CO₂ que contiene agua se divide en dos partes, se inyecta un agente anticongelante en una primera parte del fluido rico en CO₂ que contiene agua, una segunda parte del fluido rico en CO₂ se envía al depósito de una columna de desgasificación (2-4) y se mezcla un gas de cabeza de la columna con la primera parte del fluido rico en CO₂ que contiene el agente anticongelante, se enfría la primera parte y, seguidamente, se envía a un separador de fases (2-3), se extrae el agua (2-04) que contiene el agente anticongelante del separador de fases y se envía a la cabeza de la columna y el fluido refrigerado, depurado de agua (2-00) en el separador de fases, se comprime en el compresor.
- 5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compresor (5) es de acero al carbono o de baja aleación.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que se trata el agua que contiene el agente anticongelante en la columna (2-4), con el fin de extraer la mayor parte del agente anticongelante (2-01), que se recicla aguas arriba de la etapa de refrigeración.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que, aguas abajo del compresor (5), se separa el fluido comprimido a una temperatura menor que la temperatura de solidificación del agua, 0°C, preferiblemente menor que -10°C, sin haberlo secado por adsorción aguas arriba.
- 15 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que se recuperan condensados ricos en agua y que contienen el agente anticongelante (2-05) durante la separación a una temperatura menor que 0°C, y el agente anticongelante se recicla después de la extracción, aguas arriba de la etapa de refrigeración.
- 20 6. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que se recuperan condensados ricos en agua y que contienen el agente anticongelante (2-05) durante la separación a una temperatura menor que -10°C, y el agente anticongelante se recicla después de la extracción, aguas arriba de la etapa de refrigeración.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 y 6, en el que el agente anticongelante se extrae en la columna (2-4).
- 25 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el fluido rico en CO₂ (1-00) contiene menos de 100 ppm en volumen de óxidos de azufre, incluso menos que 2.000 ppm en volumen de óxidos de azufre, incluso menos de 20.000 ppm en volumen de óxidos de azufre.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el gas a la entrada del separador de fases (2-3) está a entre -35°C y -15°C, o a entre -25°C y -15°C.
- 30 10. Aparato de compresión de un fluido rico en CO₂ que contiene agua, que comprende un compresor (5), caracterizado por que comprende, aguas arriba del compresor, un conducto de alimentación (2-03) de un agente anticongelante para inyectar el agente en una primera parte del fluido rico en CO₂ que contiene agua, medios de refrigeración (2-2) del fluido rico en CO₂ que contiene el agente anticongelante, un separador de fases (2-3) para extraer el agua del fluido enfriado, una columna de desgasificación (2-4), medios para enviar una segunda parte del fluido rico en CO₂ que contiene agua al depósito de la columna, medios para enviar el agua (2-04) del separador de fases a la cabeza de columna, medios para enviar el gas a la cabeza de columna para mezclarlo con la primera parte, aguas arriba de los medios de refrigeración, y medios para enviar el fluido refrigerado, depurado de agua, al compresor.
- 35 11. Aparato según la reivindicación 10, en el que el compresor es de acero al carbono o de acero de baja aleación.
- 40 12. Aparato según una de las reivindicaciones 10 y 11, que comprende un compresor (2-5) para comprimir la segunda parte, aguas arriba de la columna (2-4).

