

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-019322- -00005-0000

Fecha: 2013-07-11 16:20:18 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 523 RESPUESTA Folios: 54

As. 115.915

Señor

DIRECTOR DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

E.

S.

D.

REF: Expediente No. 11 019.322– solicitud de patente de invención a favor de **UNION ENGINEERING A/S**. Título **UN MÉTODO PARA RECUPERACIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO DE ALTA PUREZA**.

RESPUESTA A EXAMEN DE FONDO

JUAN PABLO CADENA SARMIENTO, portador de la tarjeta profesional No. 57.492 del C.S.J., obrando como apoderado de la sociedad solicitante me permito dar respuesta al oficio número 6649 relacionado con la patentabilidad de la presente invención y notificado por fijación en lista el 16 de Abril de 2013.

Con el ánimo de subsanar las objeciones planteadas por el señor Examinador, me permito presentar un nuevo pliego reivindicatorio de 1-15 reivindicaciones, en donde no se amplía en ningún momento la materia inicialmente divulgada y encuentra entero sustento en la descripción.

1. Usos o Segundos Usos

En primer lugar, vale la pena mencionar que las antiguas reivindicaciones 14 y 15, referidas a un uso han sido eliminadas del nuevo pliego reivindicatorio con lo que damos por superada la objeción relacionada.

2. Claridad

De acuerdo con la sugerencia del señor Examinador, hemos redactado la reivindicación independiente en el formato de dos partes, un preámbulo seguido por la parte característica, y separadas por la expresión *caracterizado porque*. Asimismo, nos permitimos señalar que se han incluido números de referencia dentro de las reivindicaciones para cada uno de los elementos de la invención, tal y como fue sugerido por el señor Examinador.

Respecto a la materia contenida en la reivindicación 1, notamos que se ha especificado que la corriente de alimentación de dióxido de carbono en la etapa c. es líquida, y como propone el señor Examinador se ha reemplazado la expresión relativa a la corriente de alimentación. También se ha reemplazado el término *flash* por la expresión *evaporación instantánea* a lo largo del capítulo reivindicatorio.

Ahora bien, nos permitimos aclarar que tal y como se presenta en la descripción, la corriente gaseosa que se obtiene en la etapa d. de la reivindicación 1 es rica en dióxido de carbono y en contaminantes. Esta característica ha sido incluida dentro de la nueva reivindicación 1, junto con la aclaración de que el líquido obtenido en la etapa f. también puede ser proveniente de la etapa d.

Por otra parte, las expresiones '*tales como*', '*en particular*', '*de preferencia*', '*por ejemplo*' y '*en especial*', han sido retiradas de las reivindicaciones. En su lugar las características preferentes han sido incluidas en otra reivindicación dependiente, tal y como fue sugerido por el señor Examinador.

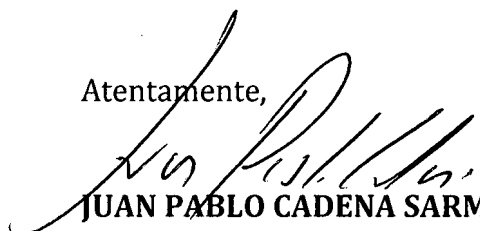
La referencia al benceno como uno de los contaminantes en la reivindicación 2 ha sido retirada en cuanto, como menciona el señor Examinador, dicho contaminante ya se ha mencionado previamente en la reivindicación independiente 1.

Finalmente, las expresiones '*superior*', '*mayor que*', '*más de*', '*menor a*', '*al menos*', '*sustancialmente*', '*aproximadamente*', '*principalmente*', y '*alrededor de*' han sido reemplazadas por rangos concretos con valores limítrofes bien establecidos, por lo que damos por superada la objeción relacionada. Sin embargo, nos permitimos señalar que el término '*por lo menos*' ha sido mantenido en la reivindicación 11, en cuanto el alcance de la reivindicación se limita correctamente por el contexto de la misma. Particularmente, la reivindicación 11 revela que se lleva una etapa adicional seleccionada de por lo menos una de seis etapas bien definidas. Cualquier persona versada en la materia está en capacidad de escoger de una a seis de dichas etapas y el alcance de la reivindicación se encuentra dado por una simple permutación. Consideramos que esta forma de presentar la reivindicación es la que le da mayor **concisión** al pliego, por lo que solicitamos respetuosamente aceptar la totalidad del mismo.

Por último, nos permitimos anexar una versión corregida de la descripción, en donde se hace correcta referencia a las figuras 1 y 2 y se emplea una denominación consistente para el condensador A6. Asimismo, adjuntamos las figuras 2 y 3 con el título corregido de acuerdo con los comentarios del señor Examinador.

En vista de lo anteriormente expuesto, respetuosamente solicitamos el retiro de las objeciones de la presente solicitud y la concesión del privilegio solicitado, ya que en opinión del solicitante cumple con todos los requisitos establecidos en la decisión 486.

Atentamente,


JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

T.P. No. 57.492 del C.SJ.

C.C. 80.410.337 de Usaquén

Calle 70 A No. 4 - 41

115915

4

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 13 - 0046924

Bogotá D.C., Mayo 15 de 2013 - 16:51:49

RECIBIDO DE : BRIGARD & CASTRO S.A.

NI 860.047.372

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	426513242	15/05/2013	57.807.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
5	50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INIC	30.000.00	150.000.00
				\$150.000.00

SON: **CIENTO CINCUENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-019322- -00005-0000

Fecha: 2013-07-11 16:20:18 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 523 RESPUESTA Folios: 54

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mai: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Mayo 15 de 2013 - 16:52:05

REIVINDICACIONES

1. Un método para la remoción de contaminantes, que incluye al menos benceno, desde una corriente líquida de alimentación que contiene dióxido de carbono, que se origina a partir de una corriente de gas de alimentación de dióxido de carbono, que comprende las etapas de:

c. presurizar de modo opcional y calentar la corriente líquida de alimentación de dióxido de carbono (L2); e

d. introducir la corriente líquida (L2), opcionalmente obtenida en la etapa c., dentro de una columna de evaporación instantánea (A3) para proporcionar una corriente líquida (L3) y una corriente gaseosa rica en dióxido de carbono y contaminantes (G3);

e. de modo opcional, presurizar el líquido (L3) que sale de la columna de evaporación instantánea en la etapa d.; y

f. separar el líquido (L3) obtenido en la etapa d. o e. en un gas de separación rico en dióxido de carbono (G3') y un líquido carente de dióxido de carbono (L5) por medio de separación en una columna de separación (A2);

caracterizado porque

una fracción gaseosa del gas de separación rico en dióxido de carbono (G3) se alimenta en la parte inferior de la columna de evaporación instantánea (A3) de la etapa d.

2. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque los contaminantes se seleccionan del grupo conformado por compuestos que contienen nitrógeno, compuestos sulfurosos y compuestos orgánicos volátiles.
3. El método de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado porque los compuestos que contienen nitrógeno comprenden NOxs y/o los compuestos orgánicos volátiles comprenden aromáticos.

4. El método de conformidad con las reivindicaciones 2 o 3, caracterizado porque la concentración de benceno en la corriente de gas de alimentación de dióxido de carbono varía.
5. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la concentración de benceno en la corriente de gas de alimentación de dióxido de carbono está en el rango de 1 ppm (mol/mol) a 100 ppm (mol/mol).
6. El método de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado porque la concentración de benceno en la corriente de gas de alimentación de dióxido de carbono está en el rango de 10 ppm (mol/mol) a 100 ppm (mol/mol).
7. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se recupera la corriente gaseosa rica en dióxido de carbono (G3) que sale de la columna de evaporación instantánea (A6).
8. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la etapa de evaporación instantánea d. es precedida por las etapas de:
 - a. alimentar un gas (G1) que comprende dióxido de carbono, oxígeno, N₂, óxidos de nitrógeno, contaminantes orgánicos volátiles, dentro de una columna de absorción (A1),
 - b. absorber el gas (G1) en un agente de absorción, por medio de lo cual el gas es separado en un gas pobre en dióxido de carbono (G2) y un líquido rico en dióxido de carbono (L1), y
 - c. presurizar y calentar el líquido (L1) obtenido en la etapa b. a fin de proporcionar el líquido (L2).
9. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la fracción del gas rico en dióxido de carbono alimentado a la columna de evaporación instantánea (A3) está en el rango de 1% (mol/mol) a 10% (mol/mol) del total del gas de separación (G3').

10., El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la fracción del gas rico en dióxido de carbono alimentado a la columna de evaporación instantánea (A3) está en el rango de 1% a 8% (mol/mol) del total del gas de separación (G3').

11. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el método es seguido por al menos por una de las etapas seleccionadas de:

h. lavar el gas (G3') obtenido en la etapa f. por medio de una columna de lavado (A4) a fin de producir un gas (G5) libre de contaminantes solubles; y/o

j. deshidratar el gas (G3' o G5) obtenido en la etapa f. o h. por medio de un deshidratador (A5) y proporcionando un gas deshidratado libre de agua, oxigenatos, trazas de metanol, y orgánicos volátiles; y/o

k. separar los gases (G3', G5 o G7) obtenidos en las etapas, 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

l. destilar el líquido rico en dióxido de carbono (L6) obtenido en la etapa k. en una columna de destilación (A7) a fin de producir dióxido de carbono líquido de alta pureza (L7) libre de óxidos de nitrógeno, compuestos sulfurosos 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 una o más de las corrientes ricas en dióxido de carbono (G5, G7, L6, L7) de cualquiera de las etapas h., j., k., l. o m. es recirculada y alimentada en la parte inferior de la columna de evaporación instantánea (A3) de la etapa d.

- 12., El método de conformidad con la reivindicación 11, caracterizado porque la fracción de gas rico en dióxido de carbono alimentado a la columna de evaporación instantánea es de 1% a 10% (mol/mol) del gas total de por lo menos una corriente que es recirculada.
13. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 8-11, caracterizado porque la fracción del gas rico en dióxido de carbono alimentado a la columna de evaporación instantánea es 1 hasta 8% (mol/mol) del gas total de por lo menos una corriente que es recirculada.
14. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la corriente de gas de alimentación de dióxido de carbono (G1) es un gas de combustión.
15. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14, caracterizado porque el agente de absorción es un agente de absorción basado en amina.

Con columna flash
Sin recirculación de gas de absorción

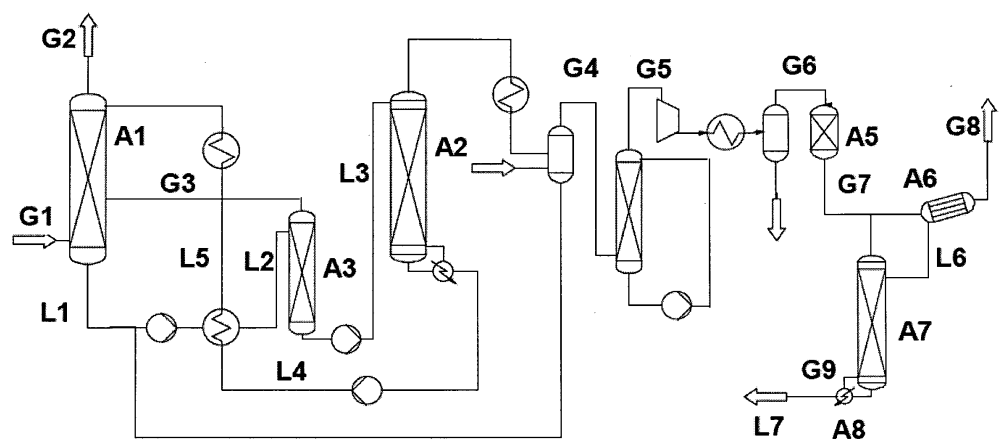


Fig. 2

Con columna flash
Con recirculación de gas de absorción

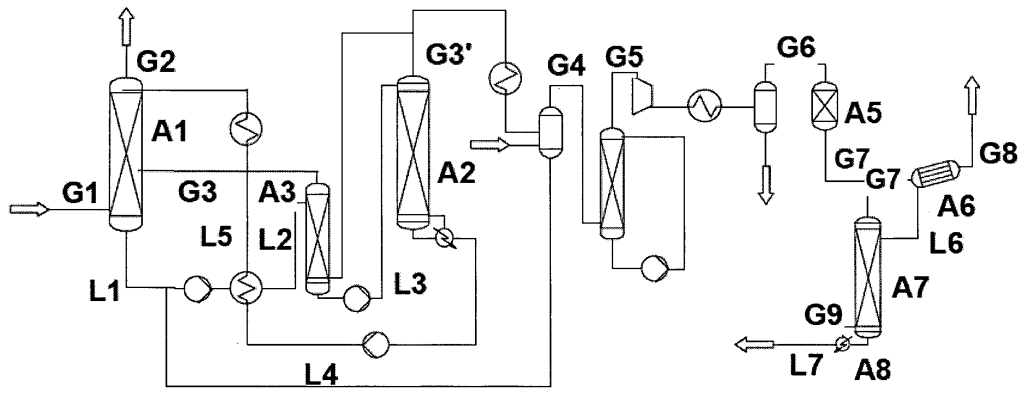


Fig. 3

11

UN MÉTODO PARA RECUPERACIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO DE ALTA PUREZA

La presente invención se refiere a un método para recuperación
5 de dióxido de carbono de alta pureza a partir de una fuente gaseosa
y usos del mismo. De modo más específico, la presente invención se
refiere a la producción de dióxido de carbono de alta pureza, el cual
está sustancialmente libre de nitrógeno, oxígeno, óxidos de
nitrógeno, compuestos sulfurosos y contaminantes orgánicos
10 volátiles, en particular benceno. La presente invención se refiere
también a un método para remoción de benceno desde una corriente
de alimentación de dióxido de carbono así como el uso de ese
dióxido de carbono de alta pureza en productos alimenticios.

15 Antecedentes de la invención

El dióxido de carbono es un gas bien conocido que está
presente en la atmósfera. Es liberado a la atmósfera en grandes
cantidades por los procesos de fermentación, calcinaciones de
20 piedra caliza, y todas las formas de procesos de combustión de
carbón y compuestos de carbón. En las décadas recientes, se ha
incrementado la atención acerca de dicha emisión, debido al
problema ambiental ocasionado para cambios climatológicos futuros
a través del Efecto Invernadero. En consecuencia, se ha
25 desempeñado un trabajo extensivo durante años para desarrollar

procesos para la remoción del dióxido de carbono de los gases de combustión. Si es posible, una recuperación subsecuente del dióxido de carbono puede hacer a esos procesos económicamente viables.

Un tipo de método convencional para la recuperación de dióxido de carbono a partir de una fuente gaseosa es el método de absorción, en el cual el dióxido de carbono es absorbido en un agente de absorción. Si otros gases, tales como el oxígeno, están presentes en la fuente gaseosa, dichos otros gases también pueden ser absorbidos química y/o físicamente. Éste será el caso si se emplea un agente en base a amina como el agente de absorción.

Es bien sabido a partir de la técnica anterior que cuando está presente el O_2 en la fuente gaseosa que contiene dióxido de carbono, y cuando se usa alcanolamina como el agente de absorción, dicho O_2 será transferido dentro del agente de absorción que contiene alcanolamina durante el procedimiento de absorción. Como una consecuencia ocurrirá una degradación indeseable de alcanolamina así como problemas de corrosión debidos a la presencia de O_2 .

Muchos documentos de la técnica anterior se refieren a este problema. El documento EP 1 059 110 describe un sistema para recuperar el producto de absorción tal como dióxido de carbono utilizando un fluido absorbente de alcanolamina, en donde el absorbente líquido es calentado en un procedimiento de calentamiento de dos etapas antes de la separación del producto de absorción desde el absorbente, y en donde el absorbente cargado es

desoxigenado después de la primera etapa de calentamiento y antes de la segunda etapa de calentamiento. La desoxigenación tiene lugar por medio de despresurización.

En el documento EP 1 061 045 se describe un sistema para recuperar el producto de absorción tal como dióxido de carbono a partir de una mezcla que contiene oxígeno, en donde el dióxido de carbono es concentrado en un fluido de absorción que contiene alcanolamina, el oxígeno es separado desde el fluido de absorción, y el dióxido de carbono es separado por vapor desde el fluido de absorción y recuperado. En este sistema, el oxígeno es separado desde el fluido de absorción al pasar el absorbente cargado con dióxido de carbono que comprende oxígeno disuelto en contacto de transferencia de masa a contracorriente con gas depurador de oxígeno.

En otros casos, los óxidos de nitrógeno (también llamados NOx), compuestos sulfurosos y orgánicos volátiles pueden estar presentes como contaminantes además de O₂ en la fuente gaseosa. Estos contaminantes también serán absorbidos química y/o físicamente en el agente de absorción, cuando se use un agente en base a amina como el agente de absorción.

En una planta convencional para la producción de dióxido de carbono de alta pureza, el dióxido de carbono es absorbido primero en un agente de absorción y después el dióxido de carbono y el agente de absorción son separados en una columna de separación. Sin embargo, parte de los contaminantes presentes en el gas de

alimentación son absorbidos junto con el dióxido de carbono durante la etapa de absorción. Cuando se separa el dióxido de carbono del agente de absorción en un proceso de separación subsecuente, parte de los contaminantes absorbidos serán liberados también en el gas de separación junto con el dióxido de carbono. El gas de separación contendrá además N_2 y O_2 en ciertas cantidades.

Cuando se produce dióxido de carbono de grado alimenticio u otras aplicaciones de dióxido de carbono, en donde se requiere una alta pureza, estos contaminantes deben ser eliminados desde el gas de separación en equipo corriente abajo a fin de obtener la pureza requerida. La tecnología convencional disponible para la remoción de dichos contaminantes incluye lavado, oxidación, adsorción y destilación.

La primera etapa de la purificación corriente abajo del gas de separación con mayor frecuencia es un proceso de oxidación. En esta etapa de oxidación, cualesquiera NO_x 's presentes son oxidados a nitrato, el cual puede ser subsecuentemente removido como una fase líquida. Además, si está presente el azufre como sulfuro de hidrógeno, este compuesto es oxidado hasta azufre libre. Desafortunadamente, esta oxidación requiere de un gran suministro de agentes químicos. Se pueden emplear varios agentes de oxidación. En particular, el permanganato de potasio es ampliamente utilizado. Sin embargo, este agente químico particular es altamente peligroso y, además, ya que el permanganato de potasio puede ser utilizado para la producción de explosivos, se esperaría que el uso

comercial de este agente químico puede ser prohibido en cierto punto.

En la siguiente etapa de la purificación corriente abajo el gas que contiene dióxido de carbono es pasado a un deshidratador. En este deshidratador cualquier agua presente en el gas es absorbida y de este modo removida desde la corriente de gas. Sin embargo, si están presentes en el gas cualesquiera residuos de acetaldehído y/o oxigenatos volátiles, estos compuestos también son removidos en el deshidratador.

En la última etapa de la purificación corriente abajo, el dióxido de carbono gaseoso es licuado en un condensador. En el condensador, es posible remover cualesquiera residuos de NO, que puedan estar presentes aún. Sin embargo, este no es el caso para cualesquiera residuos de NO₂. De hecho, si está presente cualquier NO₂ cuando el gas llega al condensador, o si se produce cualquier NO₂ dentro del condensador, por ejemplo debido a la oxidación de NO, dicho NO₂ será transferido a la fase líquida en el condensador y subsecuentemente es casi imposible de remover.

Además, las corrientes de dióxido de carbono pueden comprender varias cantidades de compuestos orgánicos volátiles, tales como benceno, los cuales, debido a restricciones regulatorias y estándares internos, deben ser eliminados hasta contenidos tan bajos como dentro del rango de partes por billón (ppb).

De manera tradicional, los residuos de benceno en la corriente gaseosa son removidos en un filtro de carbono en una unidad

operativa corriente abajo, cuyo filtro de carbono está diseñado para remover el contenido específico de benceno en la corriente.

Sin embargo, si la composición de la corriente gaseosa varía para un proceso específico, de modo que el filtro de carbono no sea
5 capaz de retener todo el benceno presente en la corriente gaseosa, el dióxido de carbono que comprende concentraciones demasiado elevadas de benceno pueden alcanzar el producto final como por ejemplo refrescos, lo cual tendría un impacto severamente adverso desde una perspectiva de riesgo para la salud, y por cierto también
10 desde un punto de vista de mercadotecnia.

De modo adicional, es siempre una constante necesidad en el campo los medios adicionales para la purificación más eficiente de corrientes gaseosas.

15 Breve descripción 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, el cual está sustancialmente libre de contaminantes de una
20 manera sencilla y más eficiente en cuanto al costo.

Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar un método en el cual el benceno sea removido de forma efectiva sin consideración de si el contenido de benceno es constante o variable.

Es otro objeto más de la presente invención proporcionar un
25 método mejorado para remover otros contaminantes en una etapa de

(X)

secado.

De forma previa, los inventores de la presente han encontrado que mediante la introducción de una columna de evaporación rápida ("flash") entre la columna de absorción y la columna de separación es posible reducir marcadamente el contenido de NOx en el gas de separación.

De modo sorpresivo, se ha encontrado que al proporcionar una corriente de gas húmeda tibia de dióxido de carbono en la parte inferior de la columna flash, se pueden remover de manera más efectiva los NOx's.

También de forma sorpresiva, se ha encontrado que además de los NOx's también los compuestos sulfurosos y, en particular, los contaminantes orgánicos volátiles, tales como aromáticos, y de modo más específico el benceno, pueden ser removidos eficientemente en la columna flash. En un aspecto particular, se ha encontrado que en niveles de benceno superiores a 10 ppm (mol/mol) la etapa de evaporación rápida removi6 de forma más efectiva el benceno desde la corriente gaseosa. Por tanto, contrario a otros medios de remoción de benceno, tales como filtro de carbono, la eficiencia de la remoción de benceno se incrementa a medida que aumenta el contenido de benceno, y por tanto no depende del contenido de benceno constante para la 6ptima remoci6n de benceno, lo cual es una enorme ventaja de la presente invenci6n.

Por lo tanto, mediante la introducci6n de esta columna flash se obtuvieron varios efectos ben6ficos.

8

En primer lugar, el contenido de contaminantes en el gas de separación es tan bajo que ya no se requiere de la oxidación subsecuente. Por lo tanto, se reduce el consume de agentes químicos y no es necesaria la eliminación subsecuente de estos
5 agentes químicos usados.

En segundo lugar, de modo sustancial, no hay NO₂ presente en la fase de dióxido de carbono líquido que sale del condensador. Esto se debe al hecho de que casi todo el O₂ ha sido removido en la columna flash, el equilibrio químico $NO + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons NO_2$, se
10 desplazará hacia la izquierda para formar principalmente NO. Por lo tanto, no hay NO₂ presente en el gas, cuando el gas entra después al condensador. Además, no se produce NO₂ en el condensador debido al muy bajo contenido de O₂ en el gas. Por lo tanto, de manera sustancial no puede encontrarse NO₂ en el producto de dióxido de
15 carbono líquido.

En tercer lugar, no se comprometerá la calidad del producto si la composición de la corriente cambia durante la operación.

En cuarto lugar, se ha encontrado que se reduce marcadamente el consumo de energía para operar el condensador. Se considera que
20 este efecto se debe al hecho de que el muy bajo contenido de contaminantes en la fase de gas incrementará el coeficiente de transferencia térmica general así como la temperatura del punto de condensación en comparación con las plantas convencionales. Esto conduce a una mayor presión de succión para los compresores de
25 refrigeración para el proceso de condensación, lo cual conduce

también a un requerimiento de energía reducido para la condensación.

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

Figuras

10

La Figura 1 muestra un diagrama de flujo esquemático para la recuperación de CO_2 en una planta convencional.

La Figura 2 muestra un diagrama de flujo esquemático para la recuperación de CO_2 en una planta convencional en donde se ha incluido una columna flash de acuerdo con la invención.

La Figura 3 muestra un diagrama de flujo esquemático para la recuperación de CO_2 en una planta convencional en donde se ha incluido una columna flash de acuerdo con la invención y en donde el gas de separación húmedo es recirculado hacia la columna flash.

La Figure 4 es una gráfica que muestra la recuperación de benceno en el gas de separación en varias concentraciones de benceno en el gas alimentado hacia la columna de absorción.

Descripción de la invención

25

En un aspecto, la presente invención se refiere a un método para recuperación de dióxido de carbono de alta pureza desde una fuente gaseosa, en donde el dióxido de carbono de alta pureza está sustancialmente libre de contaminantes, por ejemplo óxidos de nitrógeno, compuestos sulfurosos y compuestos orgánicos volátiles, tales como aromáticos, y de modo específico benceno.

Por lo tanto, en un primer aspecto, la presente invención proporciona un método para la remoción de benceno a partir de una corriente de dióxido de carbono líquida por medio de la introducción de líquido dentro de una columna flash.

Se ha encontrado de manera sorpresiva que el benceno puede ser removido de forma efectiva desde la corriente líquida en la columna flash en comparación con el mismo proceso sin una columna flash, en una modalidad particular la concentración de benceno en la corriente es relativamente elevada, es decir, sobre 10 ppm (mol/mol). De hecho, fue sorprendentemente decisivo que los crecientes contenidos de benceno en la corriente resultaran en una remoción de benceno más efectiva en los métodos de la invención, y en consecuencia la remoción de benceno de acuerdo con el método de la presente invención no resulta comprometida si la concentración de benceno se incrementa o varía.

La remoción de benceno, el cual es carcinogénico, es de extrema importancia cuando el dióxido de carbono está destinado para consumo humano y/o animal y/o tratamiento. Cuando se instala una planta de recuperación de dióxido de carbono, con frecuencia la

planta es diseñada con la intención de tener una composición específica de los componentes en la corriente gaseosa que entra a la planta. Por lo tanto, la presente invención es particularmente útil en situaciones en donde puede cambiar la composición de la corriente gaseosa inicial.

De modo adicional, debido a que la mayoría del benceno es removido durante la etapa de evaporación rápida, si está presente, un filtro de carbono tradicional para remover el benceno residual, si se requiere, puede ser operado más tiempo antes de ser colocado de nuevo. Por lo tanto, la presente invención proporciona el uso de una columna flash en una planta de recuperación de dióxido de carbono para remover el benceno, y en particular cuando está presente en el gas de alimentación de dióxido de carbono en niveles de por lo menos 1, 2, 4, 6, 8 o 10 ppm o superior.

En varias modalidades del método, la etapa de evaporación rápida es precedida por las etapas de: a. alimentar un gas que comprende dióxido de carbono, oxígeno, N_2 , óxidos de nitrógeno, contaminantes orgánicos volátiles, en particular benceno, dentro de una columna de absorción; y/o b. absorber el gas en un agente de absorción, por medio del cual el gas es separado dentro de un gas escaso en dióxido de carbono y un líquido rico en dióxido de carbono, y c. presurizar y calentar el líquido obtenido en la etapa b, y opcionalmente seguido por las etapas de: e. presurizar el líquido que sale de la columna flash en la etapa d; y/o f. separar el líquido obtenido en la etapa e en un gas de separación rico en dióxido de

carbono y un líquido carente de dióxido de carbono por medio de separación en una columna de separación; y/o g. alimentar una fracción del gas de separación rico en dióxido de carbono en la parte inferior de la columna flash de la etapa d. todas o algunas de las etapas pueden estar presentes, según se requiera.

En otras modalidades más el método comprende además las etapas de: h. lavar el gas obtenido en la etapa f; y/o j. deshidratar el gas rico en dióxido de carbono por ejemplo obtenido en la etapa h; y/o k. condensar los gases ricos en dióxido de carbono obtenidos y/o l. destilar la corriente rica en dióxido de carbono, por ejemplo el dióxido de carbono condensado de la etapa k y/o m. almacenar el dióxido de carbono en un tanque de almacenamiento. Cualquiera de las etapas anteriores puede estar precedida por presurización y/o enfriamiento o calentamiento según resulte apropiado.

En otra modalidad más, cualquiera de las corrientes ricas en dióxido de carbono puede ser separada en dos fracciones, una de las cuales recirculada y alimentada en la parte inferior de la columna flash. En esta modalidad se puede omitir la etapa g. Al igual que con el gas de separación, estas corrientes de dióxido de carbono pueden ser alimentadas a una fracción de por lo menos 1% (mol/mol) de la corriente total. El punto, en el cual la corriente rica en dióxido de carbono es recirculada, dependerá del grado de pureza requerido contra el rendimiento de producto deseado. A medida que la corriente de dióxido de carbono es tomada de manera adicional corriente abajo en la planta, se incrementará el efecto de la

recirculación, aunque al mismo tiempo se reducirá el rendimiento final.

Estas modalidades proporcionan un proceso completo de recuperación de dióxido de carbono en el cual cada una de las etapas adicionales incluidas con frecuencia están presentes en un proceso de recuperación de dióxido de carbono en base a absorción.

La etapa g es una característica preferida en la actualidad del método de la presente invención, ya que la recirculación de cantidades de relativamente pequeñas del gas de separación (tan bajas como de por lo menos 1%, tal como del 2% o 4 % (mol/mol)) del gas de separación total alimentado a la columna flash resulta en un efecto drástico en la remoción de los contaminantes presentes originalmente en el gas de alimentación. Están considerados también porcentajes más elevados tales como 6, 8, 10 % o más. Sin embargo, a medida que el gas de separación es en realidad el producto deseado, es decir dióxido de carbono sustancialmente puro, la recirculación del gas hacia la columna flash comprometerá el rendimiento del producto de dióxido de carbono. Por lo tanto, la fracción que se va a recircular será seleccionada con la debida consideración al grado de purificación en comparación con la reducción en el rendimiento de dióxido de carbono.

Los inventores de la presente encontraron de manera sorpresiva que era suficiente el 2% para lograr un efecto significativo, en tanto que se requirió el 4% para lograr un efecto significativo en la remoción de benceno en bajas concentraciones de

A

benceno en la alimentación de gas (en este contexto menor significa menos de 10 ppm (mol/mol)).

Las etapas de purificación adicional descritas a continuación, por ejemplo, lavado, deshidratación, condensación, destilación
5 etcétera, también pueden ser aplicadas al método del primer aspecto de la invención.

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 las etapas de:

- 10 a. alimentar un gas que comprende dióxido de carbono y contaminantes seleccionados a partir del grupo que comprende oxígeno, N_2 , óxidos de nitrógeno, compuestos sulfurosos y contaminantes orgánicos volátiles, tales como benceno, en una columna de absorción,
- 15 b. absorber el gas en un agente de absorción, mediante el cual el gas es separado en un gas pobre en dióxido de carbono y un líquido rico en dióxido de carbono,
- c. presurizar y calentar el líquido obtenido en la etapa,
- d. separar por medio de evaporación rápida el líquido obtenido
20 en la etapa c como un gas rico en contaminante y un líquido carente de contaminante que sale de la columna flash,
- e. presurizar el líquido que sale de la columna flash en la etapa d,
- f. separar el líquido obtenido en la etapa e en un gas de
25 separación rico en dióxido de carbono y un líquido carente de dióxido

de carbono por medio de separación en una columna de separación,
y

g. separar el gas de separación en dos fracciones, en donde una primera fracción es recirculada y alimentada en la parte inferior de la columna flash y la segunda fracción es enfriada para proporcionar un gas enfriado.

Mediante la recirculación de una fracción del gas de separación hacia la columna flash se encontró de manera sorpresiva que los contaminantes de la corriente gaseosa fueron removidos de manera más efectiva que en el método de la técnica anterior que describe la remoción de NOx's desde una fuente gaseosa mediante la introducción de una columna flash. Se encontró que alimentado solo el 1% (mol/mol) o más del gas de separación a la columna flash, tal como 2% o 4 %, tuvo un efecto drástico en la remoción de contaminantes. De manera sorpresiva, se encontró también que cuando se alimentó 4% (mol/mol) del gas de separación a la columna flash, en particular el benceno cuando está presente en bajas concentraciones (en este contexto por debajo de 10 ppm) fue removido de modo efectivo.

Por lo tanto los aspectos de la presente invención proporcionan medios para remover de manera efectiva los contaminantes desde una corriente de dióxido de carbono gaseoso en una unidad operativa empleando una instalación más simple y más eficiente en cuanto al costo. De forma adicional, los métodos de la presente invención no dependen de una composición constante del gas de alimentación,

contrario a los métodos de la técnica anterior particularmente para la
remoción de benceno. De hecho, y de manera sorpresiva, los
métodos de la presente invención parecen remover el benceno de
modo más eficiente a medida que se incrementa que la concentración
5 de benceno en el gas de alimentación.

En otro aspecto, la presente invención proporciona el uso del
dióxido de carbono sustancialmente puro obtenido en cualquiera de
los métodos de la presente invención en aplicaciones tan diversas
como productos alimenticios, dispositivos de hospital, recuperación o
10 retención mejorada de petróleo, todas las cuales requieren de
dióxido de carbono en grados específicos de pureza.

La siguiente descripción detallada aplica igualmente para los
diferentes aspectos de los métodos de la presente invención. Las
modalidades particulares aplican también de igual modo para cada
15 uno de los aspectos de la invención.

En principio, cualquier clase de gas que comprende dióxido de
carbono, oxígeno, N_2 , óxidos de nitrógeno, compuestos sulfurosos y
contaminantes orgánicos, de forma específica benceno, puede ser
aplicado en el proceso. Sin embargo, en una modalidad preferida, el
20 gas de alimentación es gas de combustión.

En las etapas de absorción (etapa b), se puede aplicar
cualquier agente de absorción capaz de absorber dióxido de carbono
ya sean agentes de absorción químicos o físicos. Como ejemplos de
agentes de absorción físicos se pueden mencionar selexol, metanol,
25 purisol, genosorb o morfisorb. Como ejemplos de agentes de

absorción químicos se pueden mencionar cualquier agente de absorción en base a amina. Mediante el término agente de absorción "en base a amina" se representa cualquier agente, en el cual está incorporado un grupo amina como por ejemplo alcanolaminas, tales como tales como monoetanolamina, dietanolamina, diisopropanolamina, metildietanolamina y trietanolamina, aminoalcoholes, tales como amino-dietilen-glicol, y amino ácidos y sales de amino ácidos y derivados de los mismos. De preferencia, se usa un agente de absorción en base a amina. Otros agentes de absorción adecuados son aquellos mencionados en los documentos WO 2005087349 y WO 2005087350.

De modo más frecuente el agente de absorción es una solución acuosa de uno de los agentes en base a amina mencionados con anterioridad. Sin embargo, las mezclas que comprenden dos o más de los agentes listados en cualquier relación de mezclado también pueden ser utilizadas en el método de acuerdo con la presente invención. Está dentro de las habilidades de un practicante el determinar la cantidad óptima y composición del agente de absorción a fin de lograr un procedimiento de absorción adecuado.

El líquido que sale de la columna de absorción es calentado después y presurizado hasta una presión superior o igual a la presión del líquido que sale del absorbedor. Principalmente, el propósito de la presurización es facilitar el transporte del líquido. Está dentro del conocimiento de una persona experimentada ejecutar dichos procesos.

Como se explicó antes, la introducción de las etapas de expansión de vapor (etapas d) en el método de la presente invención hace posible la producción de un gas de separación, el cual está sustancialmente libre de oxígeno, benceno y sólo contiene trazas de óxidos de nitrógeno. Sin embargo, para lograr este efecto benéfico, la columna flash debe operar a una mayor temperatura y una presión, la cual es superior o cercana a las condiciones de equilibrio de la corriente de líquido que sale de la columna de absorción. Bajo tales condiciones, el líquido que entra a la columna flash será insaturado y es posible la liberación de componentes no-saturados. Por tanto, debido a las nuevas condiciones de equilibrio, sustancialmente todo el O_2 y la parte principal de NO_x serán removidos desde la columna flash en la corriente de gas, y por tanto nunca alcanzarán la columna de separación. En una modalidad preferida, la temperatura del líquido obtenido en la etapa c está en el rango de $70^{\circ}C$ a $140^{\circ}C$, de mayor preferencia en el rango de $90^{\circ}C$ a $120^{\circ}C$, y de la mayor preferencia en el rango de $95^{\circ}C$ a $110^{\circ}C$, y la presión del líquido está en el rango de 0.1 bar a 3 bar, de mayor preferencia en el rango de 0.2 a 2 bar, y de la mayor preferencia en el rango de 1 bar a 2 bar. Normalmente la operación fuera de estos rangos no es económicamente viable. Una persona experimentada en la técnica sabrá como ejecutar dichos procedimientos de presurización y calentamiento.

El gas obtenido en las etapas d, que comprende una cantidad significativa de dióxido de carbono además de oxígeno, N_2 , óxidos de

nitrógeno y de modo opcional agua, compuestos sulfurosos y compuestos orgánicos volátiles, puede ser reciclado hacia la columna de absorción para un segundo procedimiento de recuperación del dióxido de carbono. De forma alternativa, dicho gas
5 puede ser eliminado.

El líquido que sale de la columna flash es presurizado hasta una presión que es superior o igual a la presión del líquido que sale de la columna flash antes de entrar a la columna de separación. Una persona con experiencia en la técnica sabrá como ejecutar dicha
10 presurización.

En la columna de separación, el líquido presurizado desde la columna de evaporación instantánea es separado en un gas rico en dióxido de carbono y un líquido carente de dióxido de carbono. Como se mencionó antes, debido a la remoción de oxígeno y óxidos de
15 nitrógeno en la columna flash, se reducirá drásticamente el contenido O_2 y NO_x en la corriente de gas de separación. Debido a la cantidad reducida de NO_x y la muy limitada cantidad de O_2 en el gas de separación, la reacción de equilibrio: $NO + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons NO_2$, se desplazará hacia la izquierda para formar principalmente NO.

20 El líquido obtenido en las etapas f, el cual comprende de manera principal el agente de absorción, de modo opcional una solución acuosa del agente de absorción, puede ser reciclado y mezclado con el agente de absorción usado para absorber el gas en la etapa b. Sin embargo, antes de entrar a la columna de absorción,
25 se puede requerir un ajuste de la temperatura y/o la presión de dicho

líquido.

El gas que sale de la columna de separación G3' (véase la figura 3) es sometida después a un tratamiento de purificación corriente abajo. Sin embargo, en ciertas circunstancias el gas de separación puede ser de una alta pureza tal que ya no es necesaria la purificación subsecuente.

En una modalidad actualmente preferida de la presente invención el gas G3' que sale de la columna de separación es separado en dos fracciones, y la primera fracción es alimentada de manera directa en la parte inferior de la columna flash.

Por lo tanto, en esta modalidad la columna flash es alimentada con un gas de dióxido de carbono tibio, húmedo en la parte inferior la columna. La recirculación de la corriente de gas de separación hacia la columna flash tiene un efecto drástico en la remoción tanto de nitrógeno, oxígeno y por tanto NOx's así como compuestos orgánicos volátiles, y en aromáticos particulares, tales como benceno, sin importar la cantidad de benceno presente en la corriente gaseosa que se va a purificar en la columna flash.

De manera adicional, cuando se introduce esta fracción del gas de separación a la columna flash, el benceno será removido de manera más eficiente y en particular en concentraciones menores a 10 ppm en el gas de alimentación.

En una modalidad, la segunda fracción del gas que sale del separador es enfriada y después alimentada dentro de una columna de lavado. En esta columna, se pueden remover del gas cualesquiera

contaminantes solubles en el líquido de lavado. Un líquido de lavado preferido es el agua, debido a la baja solubilidad del dióxido de carbono en el agua. Una persona con experiencia en la técnica sabe cómo ejecutar dicha etapa de lavado.

5 En particular, cuando se usan soluciones acuosas como una parte absorbente del agua gaseosa en el gas de separación pueden ser condensadas en la etapa de enfriamiento, recicladas y, de modo opcional, mezcladas con el líquido que entra a la columna flash o en
10 introducción de esta recirculación, se logra un ajuste del equilibrio de agua reduciendo al mínimo la necesidad de un suministro de agua externo.

 El gas que sale de la columna de lavado está ahora sustancialmente libre de cualesquiera contaminantes solubles, tal
15 como el absorbente.

 El gas es presurizado y enfriado antes que el gas que está entrando al deshidratador. De este modo se reduce el contenido de agua. Esta presurización se puede ejecutar en una o más etapas de compresión por ejemplo 1, 2 o 3 o incluso más.

20 En casos donde no se incluye la etapa de lavado en el método, el gas de separación puede, en una modalidad, ser enfriado y presurizado antes de entrar al deshidratador. De forma alternativa, la deshidratación se puede ejecutar antes de la compresión o durante la compresión. Está dentro del conocimiento de una persona
25 experimentada el ejecutar estas regulaciones de presión y

temperatura.

En la unidad de deshidratación se remueve el agua. De modo particular, cuando se usa la adsorción, los oxigenatos y los orgánicos volátiles pueden ser removidos de manera efectiva. Los
5 ejemplos de oxigenatos, los cuales pueden ser eliminados, son acetaldehído y metanol. Un practicante sabría cómo opera una unidad de deshidratación convencional.

En una modalidad particular, el gas que sale de la columna de separación es alimentado de manera directa hacia el deshidratador
10 sin una etapa de lavado. En otra modalidad, el gas es sometido a la etapa de lavado antes de ser alimentado al deshidratador.

El gas deshidratado entra después al condensador, en el cual el gas es separado en un líquido rico en dióxido de carbono y una mezcla gaseosa de dióxido de carbono y gases no-condensables, por
15 ejemplo NO, N₂, O₂. El gas que entra al condensador está sustancialmente libre de NO₂. Debido a la introducción de la columna flash entre la columna de absorción y la columna de separación, casi todo el O₂ y una parte importante de NO_x son removidos de la corriente de gas. En consecuencia, el equilibrio químico: $\text{NO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$
20 $\rightleftharpoons \text{NO}_2$, es desplazado muy izquierdo, y las trazas de cualquier NO_x presente estarán presentes en la forma de NO. Esto aún resulta cierto cuando el gas entra al condensador. Por tanto, prácticamente no hay NO₂ contaminante presente en el gas y el NO₂ no puede ser transferido a la fase líquida de dióxido de carbono condensado,
25 desde la cual es muy difícil de remover.

Además de la recirculación del gas de separación hacia la parte inferior de la columna flash se considera de acuerdo con cada una de las modalidades aquí descritas que cualquier corriente rica en dióxido de carbono sustancialmente puro corriente abajo en una planta de purificación puede ser alimentada de modo alternativo a la columna flash en lugar del gas de separación. En consecuencia, una fracción de la corriente rica en dióxido de carbono que sale del lavador de la etapa h y/o una fracción de la corriente de dióxido de carbono que sale del deshidratador de la etapa j; y/o la corriente rica en dióxido de carbono que sale del condensador de la etapa k; y/o la corriente rica en dióxido de carbono que sale del destilador de la etapa l; y/o el dióxido de carbono desde un tanque de almacenamiento puede ser alimentado a la columna flash según sea apropiado en lugar del gas de separación. En situaciones en donde la corriente de dióxido de carbono es líquida, este líquido será recalentado antes de entrar a la columna flash. El recalentamiento está dentro de la habilidad de la técnica.

Además, debido al muy bajo contenido de cualesquiera contaminantes, se ha encontrado que se incrementa el coeficiente de transferencia de calor general y la temperatura del punto de condensación se eleva para el gas en comparación con las plantas convencionales para la recuperación de dióxido de carbono. Por lo tanto, se reduce el requerimiento de energía para operar el condensador. De forma adicional, la presión de succión para los compresores de refrigeración para el proceso de condensación se

incrementa debido al bajo contenido de contaminantes, haciendo más eficiente el modo de operación.

En el condensador, parte del dióxido de carbono gaseoso es licuado. La cantidad de dióxido de carbono condensado se determina
5 por medio de la temperatura y la presión de acuerdo con reglas termodinámicas. Sin embargo, en el condensador es necesario liberar de modo continuo parte del gas a fin de evitar la acumulación de los contaminantes. En consecuencia, se descargará también parte del dióxido de carbono gaseoso. Sin embargo, a menor número de
10 contaminantes entrando al condensador, menor el requerimiento de liberación de gases desde el condensador. Como un resultado, se incrementa el rendimiento de producto, cuando se compara la planta de acuerdo con la presente invención con una planta convencional.

Está dentro de las habilidades de un practicante ordinario la
15 determinación de las condiciones óptimas para la operación del condensador.

El líquido que sale del condensador puede entrar de manera subsecuente a una columna de destilación. Esta etapa de destilación es opcional y si esta etapa es o no necesaria dependerá de la pureza
20 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 muy alta pureza.

De modo opcional, el líquido que sale de la columna de
25 destilación puede entrar a un rehervidor antes de que el líquido

dióxido de carbono sea introducido dentro de un tanque de almacenamiento. Mediante la introducción en un rehervidor en conexión con la columna de destilación, es posible obtener un producto de dióxido de carbono de mayor pureza.

5 En una modalidad alternativa, el gas desde la unidad de deshidratador es alimentado de modo directo a la parte inferior de la columna de destilación omitiendo de esta forma el rehervidor.

Está dentro del conocimiento de una persona experimentada él como diseñar y operar una columna de destilación opcionalmente
10 junto con un rehervidor.

Como se mencionó con anterioridad, una ventaja adicional de un método de acuerdo con la presente invención es que la etapa de oxidación del gas de separación no es necesaria. Por tanto, se evita el uso de agentes químicos peligrosos.

15 Otro aspecto más de la presente invención se refiere al uso de cualesquiera de los métodos de acuerdo con la invención para la producción de dióxido de carbono de alta pureza. De preferencia, la pureza del producto de dióxido de carbono es de calidad de grado alimenticio o adecuada para la recuperación o retención mejorada de
20 petróleo (EOR), y por tanto utilizable como un componente en cualquier clase de producto alimenticio o en la industria del petróleo. En una modalidad de particular preferencia, el dióxido de carbono producido de acuerdo con el método de la invención es usado como un componente en refrescos.

25 En otro aspecto más, se proporciona una planta para la

recuperación de dióxido de carbono de alta pureza.

Dicha planta comprende una columna de absorción que tiene una salida de gas y una salida de líquido, la salida de líquido que está conectada a una columna flash que tiene una salida de gas y una salida de líquido, la salida de líquido que es conectada a una columna de separación que tiene una salida de gas y una salida de líquido, y en donde la salida de gas está conectada de modo opcional a una columna de lavado. La columna de lavado opcional tiene una salida de gas y una salida de líquido, dicha salida de gas opcional que está conectada a un deshidratador que tiene una salida de gas, la cual está conectada a un condensador que tiene una salida de gas y salida de líquido desde la cual el dióxido de carbono líquido producido es transferido hacia el tanque de almacenamiento.

En casos en donde no está presente la columna de lavado opcional, el salida de gas de la columna de separación es conectada al deshidratador.

En una modalidad preferida la salida de líquido del condensador es conectada a una columna de destilación que tiene la salida de líquido desde la cual el dióxido de carbono líquido producido es transferido hacia el tanque de almacenamiento.

La columna de absorción que se va a utilizar puede ser cualquier columna conocida en la técnica adecuada para la ejecución de la absorción de dióxido de carbono gaseoso en un agente de absorción. Los ejemplos de columnas de absorción adecuadas para ser utilizadas son columnas, las cuales contienen elementos internos

o de transferencia de masa tales como bandejas o empaque aleatorio o estructurado.

La columna flash puede ser cualquier clase de columnas de destilación instantánea conocidas en la técnica. Los ejemplos de
5 columnas flash adecuadas son columnas, las cuales contienen elementos internos o de transferencia de masa, tales como bandejas o empaque aleatorio o estructurado. Una persona experimentada puede determinar con facilidad si se requiere una o más columnas de destilación instantánea de alta presión o una o más columnas de
10 destilación de baja presión o una combinación de las mismas a fin de obtener un resultado favorable. Estará también dentro del conocimiento de la persona experimentada la determinación de si un resultado deseado se logra mejor a través del uso sólo de una columna, o mediante el empleo de dos o más columnas conectadas
15 en serie o en paralelo.

La columna de separación que se usará en la planta puede ser cualquier columna empacada conocida en la técnica. Los ejemplos de columnas separadoras adecuadas son columnas, las cuales contienen elementos internos o de transferencia de masa tales como
20 bandejas o empaque aleatorio o estructurado.

La columna de lavado puede ser de cualquier tipo de columna de lavado conocida en la técnica. De preferencia, la columna que se empleará contiene elementos internos o de transferencia de masa tales como bandejas o empaque aleatorio o estructurado a fin de
25 obtener una buena distribución del agua de lavado y para obtener un

contacto óptimo entre el gas y el agua.

El deshidratador está incorporado para remover agua y otras impurezas desde la corriente gaseosa. El proceso de deshidratación de una corriente gaseosa es bien conocido en la técnica, y la
5 persona experimentada selecciona con facilidad un deshidratador apropiado para realizar la deshidratación. Como unidades de deshidratación ilustrativas se puede mencionar el absorbedor TSA con tamices moleculares y filtros de partículas de carbono activado. Otros tipos de deshidratadores incluyen unidades MEG o TEG.

10 El condensador que se usará en la planta puede ser cualquier tipo de intercambiador térmico adecuado para la condensación. Una persona con experiencia sabría cómo diseñar el condensador tomando en cuenta la temperatura, presión y composición química del gas que entra al condensador.

15 La columna de destilación puede ser cualquier columna conocida en la técnica apropiada para destilar dióxido de carbono líquido. Estará dentro del conocimiento de la persona experimentada el determinar si un resultado deseado se logra de mejor forma mediante el uso solo de una columna, o a través de la utilización de
20 dos o más columnas conectadas en serie o en paralelo. La columna de destilación más adecuada para ser usada normalmente son columnas empacadas con una baja caída de presión, aunque también se pueden usar columnas con bandejas.

En una modalidad preferida, la salida de gas de la columna
25 flash es conectada a la columna de absorción. Por medio de esta

configuración, el gas que sale de la columna flash puede ser reciclado hacia la columna de absorción. Esta recirculación tiene el efecto benéfico de proporcionar una segunda etapa de recuperación del dióxido de carbono, el cual fue transferido desde la fase líquida hacia la fase gaseosa durante la etapa de evaporación instantánea y, por tanto, se habría perdido de otro modo.

En otra modalidad preferida, la salida de líquido de la columna de separación es conectada a la columna de absorción, lo cual hace posible reciclar el líquido que sale de la columna de separación. El efecto benéfico de esta recirculación es la reutilización del agente de absorción, que de otra manera tendría que haberse eliminado.

En otra modalidad preferida más, la salida de gas desde el separador, la cual es conectada a la columna de lavado, también es conectada a la columna flash. En esta modalidad, el agua gaseosa es removida desde el gas de separación cuando el gas de separación es enfriado por medio de condensación, y el agua líquida es reciclada entonces de modo opcional hacia la columna flash. A través de este modo de operación, es posible ajustar el equilibrio de agua en la planta.

En otra modalidad preferida, la salida de líquido de la columna de destilación es conectada a un rehervidor a fin de mejorar la pureza del producto de dióxido de carbono.

Está dentro del procedimiento estándar de una persona experimentada calcular los números y tamaños de cada una de las unidades antes mencionadas de la planta cuando el flujo de masa, la

composición química, la temperatura, y la presión de cada corriente es conocida a fin de obtener el modo más viable de operación de la planta.

Cuando se seleccionan materiales apropiados para cada una de esas unidades, se debe prestar especial consideración a la temperatura, la presión y las propiedades químicas y físicas de los gases y líquidos que se van a tratar. Dichas consideraciones estarán dentro del conocimiento de la persona experimentada en la técnica. Sin embargo, debido al bajo contenido de contaminantes en el gas de separación, el equipo corriente abajo está menos expuesto a ataques de agentes químicos críticos (tales como O_2 en aplicaciones EOR) en comparación con las plantas convencionales.

Además, una persona experimentada puede reconocer con facilidad que la selección y control de los parámetros de proceso dependerán de la composición química del gas que entra a la planta así como la composición química y la composición física de los gases y líquidos en cada etapa del método. Los cálculos para determinar el número y tamaño de los intercambiadores térmicos a fin de reducir al mínimo el consumo de energía para calentamiento y enfriamiento son procedimientos estándar para una persona con experiencia en la técnica. Asimismo, la selección de unidades para incrementar y reducir la presión de las corrientes de gas y líquido se ubica en el área de trabajo de una persona experimentada.

A continuación, se describe la invención con mayor detalle y con referencia a las modalidades más preferidas en la actualidad, las

4/

cuales se muestran en la figura 2 y 3 y con referencia a una planta convencional, la cual se muestra en la figura 1. Dichas figuras ilustran diagramas de flujo esquemáticos para la recuperación de CO₂.

5

Ejemplo de acuerdo con la invención

Para la modalidad más preferida en la actualidad, los datos con respecto a la presión y la temperatura así como la composición química de las corrientes de gas y líquido de interés se proporcionan en el siguiente cuadro. Todas las referencias a presiones son a la presión total. Todos los porcentajes y especificaciones de ppm se basan en fracciones molares. Para los datos con relación a las corrientes de gas, los datos especificados se basan en gases húmedos. En este ejemplo se hace referencia a la figura 2.

Cuadro 1. Presión, temperatura y composición química de corrientes de gas y líquido seleccionadas para la planta de acuerdo con la presente invención, en la cual se incluye una columna flash.

20

	Presión (bar)	Temp. (°C)	CO ₂ mol	O ₂ mol	NO ₂ mol	NO mol
Gas G1 que entra a 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 a la columna flash	3	95	1.2%	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm
Gas G3 que sale de la columna flash	1.3	94	1.2%	420 ppm	< 1 ppm	110 ppm
Líquido L3 que entra al 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	2	63	0.6%	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm

32

absorción						
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 al deshidratador	17	20	99.9%	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm
Gas G7 que entra al 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%	3 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm
Gas G9 recirculado desde el rehervidor hacia 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 combustión que comprende 11% CO₂, 3.4% O₂, 3 ppm NO₂, y 100 ppm NO. Este gas entra a 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% N₂, y 7.6% H₂O.

En la columna de absorción A1, el gas de alimentación G1 es mezclado con el líquido L5, el cual es reciclado desde la columna de separación A2. Como el agente de absorción se usa una solución acuosa de monoetanolamina. La corriente de gas G2 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 CO₂, 3.8% O₂, < 1 ppm NO₂, y 115 ppm NO. Otro componente importante es N₂, el cual está presente en el gas G2 a 87%.

La corriente de líquido L1 que sale de la columna de absorción A1 comprende la solución acuosa de monoetanolamina, en la cual los contenidos de O₂, NO₂ y NO son < 1 ppm. Cuando sale de la columna de absorción A1, la corriente de líquido L1 tiene una temperatura de

48°C y una presión de 1.02 bar. Sin embargo, antes de entrar a la columna flash A3 como el líquido L2 la temperatura se incrementó hasta 95°C y la presión se incrementó hasta 3 bar.

En la columna flash A3 el líquido L2 es separado en una corriente de gas G3 y una corriente de líquido, las cuales salen 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% CO₂, 420 ppm O₂, y 110 ppm NO. El contenido de NO₂ en G3 es < 1 ppm. Otros componentes, tales como H₂O, oxigenatos como por ejemplo acetaldehído, orgánicos volátiles, y argón, también están presentes en el gas G3. En la modalidad específica mostrada en la figura 2, la corriente de gas G3 es reciclada hacia la columna de absorción A1. El componente principal del líquido que sale de la columna flash A3 es la solución acuosa de monoetanolamina.

La presión de la corriente de líquido que sale de la columna flash A3 se incrementa entonces hasta 3 bar justo antes de entrar a la columna de separación A2.

En el separador A2, el líquido L3 es separado en una corriente de gas y una corriente de líquido. La corriente de líquido L4 tiene una temperatura de 112°C y una presión de 2 bar, y el contenido de CO₂ es de 0.6 ppm, en tanto que los contenidos de O₂, NO₂, y NO son de < 1 ppm. En la modalidad mostrada en la figura 2, la corriente de líquido L4 es reciclada hacia la columna de absorción A1 como la corriente de líquido L5. Sin embargo, antes de entrar a la columna de absorción A1, la temperatura de la corriente de líquido L5 se redujo

hasta 63°C.

La corriente de gas, la cual sale del separador, es enfriada después hasta una temperatura de 45°C. En la modalidad mostrada, parte del gas (la mayor parte agua gaseosa) es condensada durante la etapa de enfriamiento, y el líquido condensado es reciclado y mezclado con la corriente de líquido, la cual va a entrar a la columna flash A3. La parte del gas condensado, que no está condensada (que es el gas G4), es ingresada de manera subsecuente a la columna de lavado A4 a una temperatura de 45°C y una presión de 1.2 bar. Además, el contenido de los componentes químicos de interés en esta corriente constituye 92% CO₂ y 1 ppm O₂, en tanto que los contenidos de NO₂ y NO son de < 1 ppm.

El gas G5 sale de la columna de lavado A4 a la misma temperatura y presión que cuando entra a dicha columna. Además, el contenido de CO₂ y O₂ también permanece sin cambio. Después de se incrementó la presión de este gas hasta 17 bar y la temperatura se redujo hasta 20°C antes de que el gas G6 entre al deshidratador A5. Cuando entra al deshidratador A5, el gas G6 contiene 99.9% CO₂ y 1 ppm O₂. En el deshidratador A5, se remueven las trazas de agua, oxigenatos y orgánicos volátiles. Por lo tanto, cuando el gas G7 sale del deshidratador A5, el contenido de CO₂ se ha incrementado hasta ~100%. La temperatura y la presión del gas no cambian durante la deshidratación.

Por tanto, el gas G7 entra al condensador A6 a una temperatura de 20°C, una presión de 17 bar, y un contenido de CO₂ y

41

O₂ de ~100% y 1 ppm, respectivamente. El gas G8, que es descargado desde el condensador comprende ~100% de CO₂ y 20 ppm O₂. Los contenidos de NO₂ y NO en esta corriente de gas son < 1 ppm.

5 El líquido L6 que sale del condensador A6 es conducido después dentro de una columna de destilación A7 a una temperatura de -24°C y una presión de 17 bar. En la modalidad específica mostrada en la figura 2, la columna de destilación A7 es conectada con un rehervidor A8 a fin de mejorar la pureza del producto líquido

10 CO₂ L7. En esta configuración un gas G9 que comprende ~100% CO₂ y 3 ppm O₂ es reciclado desde el rehervidor A9 hacia 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 CO₂ es expresado como 100% ya que esta corriente sólo contiene trazas

15 de O₂ (< 1 ppm) y N₂ (< 1 ppm).

Ejemplo comparativo

En comparación se describe en seguida una planta sin una

20 etapa de evaporación instantánea. Esta planta es idéntica a la planta de acuerdo con la presente invención con excepción de que no hay columna flash colocada entre la columna de absorción y la columna de separación. Los datos con respecto a la presión y la temperatura así como la composición química de las corrientes de gas y de

25 líquido de interés para una planta convencional están dados en el

siguiente cuadro. Todas las referencias a presiones son a la presión total. Todos los porcentajes y especificaciones ppm se basan en fracciones molares. Para los datos con relación a las corrientes de gas, los datos especificados se basan en gases húmedos. En este ejemplo, se hizo referencia a la figura 1.

10

Cuadro 2. Presión, temperatura y composición química de las corrientes de gas y líquido seleccionadas para la planta convencional, en la cual no se incluye columna flash.

	Presión (bar)	Temp. (°C)	CO ₂ mol	O ₂ mol	NO ₂ mol	NO mol
Gas G1 que entra a 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	600 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 a la columna de separación	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 al deshidratador	17	20	99.8%	70 ppm	< 1 ppm	20 ppm
Gas G7 que entra al 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	17	-25	99.9%	90 ppm	20 ppm	< 1 ppm

47

condensador						
Gas G9 recirculado desde el rehervidor hacia 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

En esta planta el gas G1 alimentado a la planta es un gas de combustión que comprende 11% CO₂, 3.4% O₂, 3 ppm NO₂, y 100 ppm NO. Este gas entra a 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% N₂, y 7.6% H₂O. Por tanto, el gas de alimentación es idéntico al gas de alimentación usado para describir la planta de acuerdo con la presente invención.

En la columna de absorción A1, el gas de alimentación G1 es mezclado con el líquido L5, el cual es reciclado desde la columna de separación A2. Como el agente de absorción se emplea 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 CO₂, 3.8% O₂, < 1 ppm NO₂, y 112 ppm NO.

La corriente de líquido L1 que sale de la columna de absorción A1 comprende la solución acuosa de monoetanolamina. Los contenidos de O₂, NO₂ y NO son de < 1 ppm. Cuando sale de la columna de absorción A1, la corriente de líquido L1 tiene una temperatura de 48°C y una presión de 1.02 bar. Este líquido es

conducido a la columna de separación A2. Sin embargo, antes de entrar a la columna de separación A2 como el líquido L2 la temperatura se incrementó hasta 95°C y la presión se incrementó hasta 3 bar.

5 En el separador A2 el líquido L2 es separado en una corriente de gas y una corriente de líquido. La corriente de líquido L4 tiene una temperatura de 112°C y una presión de 2 bar, y el contenido de CO₂ es de 0.6 ppm, en tanto que los contenidos de O₂, NO₂, y NO son de < 1 ppm. En la modalidad mostrada en la figura 2, la corriente
10 de líquido L4 es reciclada hacia la columna de absorción A1 como la corriente de líquido L5. Sin embargo, antes de entrar a la columna de absorción A1 la temperatura de la corriente de líquido L5 se redujo hasta 63°C.

La corriente de gas, que sale del separador, es enfriada
15 después hasta una temperatura de 45°C. En la modalidad mostrada parte del gas (principalmente agua gaseosa) es condensada durante la etapa de enfriamiento, y dicho líquido condensado es reciclado y mezclado con la corriente de líquido, que va a entrar a la columna de separación A2. La parte del gas condensado, que no está
20 condensada (que es el gas G4), es introducida de manera subsecuente a la columna de lavado A4 a una temperatura de 45°C y una presión de 1.2 bar. Además, el contenido de los componentes químicos de interés en esta corriente constituye 92% de CO₂, 65 ppm de O₂, y 20 ppm de NO. El contenido de NO₂ es de < 1 ppm.

25 El gas G5 sale de la columna de lavado A4 a la misma

temperatura y presión que cuando entró a dicha columna. Además, los contenidos de CO_2 , O_2 , y NO también permanecen sin cambio. Después de que la presión de este gas se incrementó hasta 17 bar, y la temperatura se redujo hasta 20°C antes de que el gas G6 entre al deshidratador A5. Cuando entra al deshidratador A5 el gas G6 contiene 99.8% de CO_2 , 70 ppm de O_2 , y 20 ppm de NO . En el deshidratador A5, se remueven las trazas de agua, oxigenatos y orgánicos volátiles. Cuando el gas G7 sale del deshidratador A5, el contenido de CO_2 se ha incrementado hasta 99.9%, en tanto que el contenido de O_2 y NO permanece sin cambio. La temperatura y la presión del gas no cambian durante la deshidratación.

Por tanto, el gas G7 entra al condensador A6 a una temperatura de 20°C , una presión de 17 bar, y un contenido de CO_2 , O_2 , y NO de 99.9%, 70 ppm y 20 ppm, respectivamente. El gas G8, que es descargado desde el condensador comprende 98.0% de CO_2 , 1250 ppm de O_2 , < 1 ppm de NO_2 , y 20 ppm de NO .

El líquido L6 que sale del condensador A6 es conducido entonces dentro de una columna de destilación A7 a una temperatura de -25°C y una presión de 17 bar. En la modalidad específica mostrada en la figura 1, la columna de destilación A7 es conectada con un rehervidor A8 a fin de mejorar la pureza del producto líquido CO_2 L7. En esta configuración, un gas G9 que comprende 99.9% de CO_2 , 180 ppm de O_2 , < 1 ppm de NO_2 , y 2 ppm de NO es reciclado desde el rehervidor A9 hacia la columna de destilación A8. La corriente de producto L7 sale de la planta a una temperatura de -

50

40

24°C y una presión de 17 bar. El contenido de CO₂ es expresado como ~100% ya que esta corriente también contiene contaminantes tales como 12 ppm de O₂, 20 ppm de NO₂, y < 1 ppm de NO.

Cuando estos datos son comparados con los datos que se refieren al método de acuerdo con la presente invención, es evidente que los contenidos de contaminantes son marcadamente superiores para la planta, en la cual no se incorporó columna flash. Para comparación, es bien sabido que las especificaciones de CO₂ de grado alimenticio establecen de modo común un máximo de 2.5 ppm de NO y 2.5 ppm de NO₂.

En los ejemplos anteriores, el efecto benéfico de introducir una columna flash ha sido demostrado en comparación con el mismo proceso general sin la columna flash.

A continuación, se ilustra el efecto de la columna flash en la remoción de benceno en niveles variables de benceno en el gas de alimentación, con y sin recirculación del gas húmedo que sale de la columna de separación hacia la parte inferior de la columna flash, así como el efecto en la remoción de N₂ y O₂ (y en consecuencia de NOx's) cuando se recircula una fracción del gas de separación.

Aunque se ilustra la recirculación del gas de separación, el efecto de recircular cualquier otra corriente rica en dióxido de carbono como se considera en la presente resultará sustancialmente en el mismo efecto.

Remoción de benceno

En el cuadro, la referencia a las corrientes gaseosas son G1, G3' y G3 que corresponden al gas alimentado a la columna de absorción A1, el gas de separación que sale de la columna de separación A2, y el gas que sale de la columna flash A3, respectivamente. Para una explicación ilustrativa de las corrientes, véase la figura 3.

Este ejemplo se realizó esencialmente de acuerdo con el "ejemplo de la invención" anterior en donde se pueden encontrar más detalles.

Este ejemplo muestra la recuperación de benceno en la corriente gaseosa rica en dióxido de carbono G3' que sale del separador en varias concentraciones de benceno (100, 10, 1, 0.5 ppm) en el gas G1 alimentado hacia el absorbedor.

En el cuadro se muestra la recuperación de benceno en el gas de separación en una planta de recuperación de dióxido de carbono de la técnica anterior (sin evaporación instantánea), en una planta con una columna flash de acuerdo con la invención, sin (Atm. Flash) y con recirculación del gas de separación en la parte inferior de la columna flash. El gas de separación fue alimentado al 2% y 4% (mol/mol) del gas de separación (atm., flash y X% separación), respectivamente.

Cuadro 3

	Sin Flash	Atm. Flash	Atm. Flash y 2% de separación	Atm. Flash y 4% de separación
Alimentación de benceno en G1	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
% de 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 CO2 en reciclaje 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 el cuadro 4, se muestra el efecto de introducir la columna flash en N₂ y O₂ (y en consecuencia NO_x) sin recirculación del gas de separación hacia la columna flash y con recirculación al 2% y 4%, respectivamente y se resume la recuperación de benceno.

43

53

Cuadro 4: resumen de concentraciones de componente de gas
Efecto de recirculación del gas de separación en la remoción de
otros componentes

Resumen de concentraciones de componente en G3'		Concentración de componentes en G3'			
		Sin Flash	Flash normal	Flash con separación al 2%	Flash con separación al 4%
	G1	G3'	G3'	G3'	G3'
CO ₂	9.80%	99.89%	100.00%	100.00%	100.00%
N ₂	88.24%	1053.16 ppmV	10.65 ppmV	1.15 ppbV	0.10 ppbV
O ₂	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 separación al 2%	Flash con separación al 4%
Benceno	100.00 ppmV	11.07 ppmV	3.21 ppmV	481.33 ppbV	52.57 ppbV
Benceno	10.00 ppmV	1.11 ppmV	342.67 ppbV	67.19 ppbV	5.27 ppbV
Benceno	1.00 ppmV	110.74 ppmV	55.44 ppbV	25.79 ppbV	0.57 ppbV
Benceno	0.50 ppmV	55.37 ppmV	34.49 ppbV	23.49 ppbV	0.30 ppbV

5

En el cuadro 4, la concentración de benceno, oxígeno y nitrógeno es resumido cuando dióxido de carbono es purificado de acuerdo a la presente invención. Evidentemente claro a partir del cuadro que la etapa de vaporización instantánea tiene efecto en remoción de componentes indeseables en el gas.

La introducción de cantidades relativamente pequeñas del gas de separación (gas de dióxido de carbono húmedo tibio) a la columna flash tiene un efecto drástico sobre la remoción adicional de componentes indeseables de manera que las cantidades de traza en los rangos de ppb estuvieron presentes en el gas de separación.

En la figura 4 se ilustra cómo se encontró de manera sorpresiva e inesperada que la columna flash logró la remoción de benceno más

efectiva cuando la concentración en el gas de alimentación G1 fue de 10 ppm y superiores.

Se observó también la remoción efectiva alimentación con 4% de gas de separación o superior stripper con cantidades menores de 5 benceno en el gas de alimentación (es decir 10 ppm o menos).