

306772



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

..... PATENTE DE INVENCION.....

por VEINTE años en España, por "UN PROCEDIMIENTO

..... TO PARA LA SEPARACION DEL DIOXIDO DE CARBONO

..... A PARTIR DE MEZCLAS GASEOSAS".....

a favor de

BENSON, FIELD & EPES, Sociedad comanditaria,
constituida por HOMER EDWIN BENSON, JOSEPH
HERMAN FIELD y WILLIAM MADIGAN EPES.
domiciliado en 13 Colonial Lane, Malvern,

..... Pennsylvania, EE.UU.

PRIORIDAD: de la solicitud de patente estado-
unidense nº 328.000 del 4 de diciem-
bre de 1.963.

INVENTOR: HOMER EDWIN BENSON, de nacionalidad
estadounidense.

- 2 - 306772 4



5
10
15
20
Esta invención se refiere a la separación de dióxido de carbono a partir de mezclas de gas. En muchos procesos industriales, es necesario separar el dióxido de carbono a partir de mezclas gaseosas en gran escala. Así, en la manufactura de gas combustible sintético, o en la producción de mezclas de dióxido de carbono-hidrógeno para la síntesis de Fischer-Tropsch o para la síntesis Oxo ó para la síntesis de metanol, o en la producción de hidrógeno para la síntesis de amoníaco, o reacciones de hidrogenación, los métodos usuales implican la oxidación parcial de combustibles sólidos, líquidos o gaseosos, o el reformado de combustibles líquidos o gaseosos, seguido en aquellos casos en los cuales se desea solamente hidrógeno, por la reacción de intercambio de gas de agua. En todas estas operaciones, se obtiene un producto gaseoso crudo que contiene grandes cantidades, usualmente variando del orden de 15% a 35% de dióxido de carbono, que debe separarse antes de la utilización. Asimismo, muchos depósitos de gas natural contienen grandes cantidades de dióxido de carbono, v.gr. de 10% a 75%, que deben ser separados por lo menos parcialmente antes de que el gas quede listo para uso práctico.

25
30
En algunos casos, tales como en la producción de hidrógeno para síntesis de amoníaco, es necesario reducir la concentración de dióxido de carbono a niveles muy bajos, del orden de unas cuantas partes por millón antes de la entrega del hidrógeno producido a la planta de síntesis. Esto puede lograrse más económicamente mediante una operación de dos pasos, en el primer paso de la cual se separa el gran volumen de dióxido de carbono mientras que en el segundo paso, es decir un paso se realiza una purificación final, fina para eliminar las pequeñas cantidades restantes hasta algunas partes por millón.



5 . Un procedimiento de uso comercial extenso actualmen
te, para la separación total del dióxido de carbono, implica
barrer el gas que contiene dióxido de carbono con soluciones
de carbonato de potasio. Un procedimiento de este tipo que se
10 utiliza ampliamente, caracterizado por sus altas eficiencias
térmicas y sus bajos costos de la planta, implica una etapa
de absorción, en donde el gas crudo se pone en contacto con
una solución acuosa de carbonato de potasio bajo una presión
superior a la atmosférica, para absorber el CO₂, y una etapa
15 de regeneración en donde se separa el dióxido de carbono ab-
sorbido, a partir de la solución, esencialmente a presión at-
mósferica, ambas etapas operándose en el punto de ebullición
atmosférico de la solución o cerca del mismo. Ya que este pro-
cedimiento es esencialmente isotérmico la solución no se some-
te a calentamiento y enfriamiento alternados entre las dos -
etapas, y se realizan ahorros sustanciales de calor. Otras ven-
20 tajas son la eliminación de intercambiadores de calor, reduc-
ción o eliminación de enfriadores y del agua de refrigeración
necesaria para la operación, y reducción en el tamaño de los
hervidores para la torre de destilación por arrastre con vapor
debido a la mayor cantidad de vapor vivo que puede emplearse
sin causar dilución excesiva de la solución de barrido, Este
procedimiento isotérmico, a menudo denominado como el "proce-
25 dimiento de carbonato de potasio en caliente", debido al as-
pecto singular de realizar la operación de barrido a la tem-
peratura de ebullición atmosférica de la solución o cerca de
la misma, se describe con detalle en la patente de los Estados
Unidos nº 2.886.405, concedida el 12 de mayo de 1.959, a Homer
E. Benson y Joseph H. Field.

30 Aunque este procedimiento isotérmico es eminentemente



306772

5 adecuado para la separación económica del total del dióxido de carbono a partir de una mezcla gaseosa que contiene cantidades relativamente grandes de esta impureza, para producir un gas con dióxido de carbono residual típicamente en una cantidad del orden de 1% a 2% en volumen, bajo las condiciones de operación usuales, existe una demanda creciente para procedimientos que reduzcan económicamente el contenido de dióxido de carbono a niveles inferiores, por ejemplo del orden de 0,1% a 0,5% en una sola etapa de purificación. Cuando la concentración del dióxido de carbono en el gas purificado puede reducirse económicamente al orden de por ejemplo 0,1%, al mismo tiempo que se separa la gran cantidad de CO_2 , pueden realizarse ahorros considerables en el paso siguiente cuando la purificación ultrafina final se realiza hasta un nivel de unas 10 cuantas partes por millón de CO_2 . Para lograr estos niveles bajos de concentración de CO_2 residual cuando se opera en las escalas usuales de las presiones del absorbedor, por ejemplo de 14 a 42 kg/cm^2 , la presión parcial del CO_2 en el gas purificado debe reducirse a niveles muy por debajo de 0,21 kg/cm^2 15 y a menudo muy por debajo de 0,07 kg/cm^2 . Un gas purificado, por ejemplo, a 21 kg/cm^2 de presión total y que contiene 0,1% de CO_2 , tendrá una presión parcial de CO_2 de 0,021 kg/cm^2 . 20

25 Cuando se utiliza una solución de barrido caliente, las dificultades en la reducción de la concentración final de CO_2 a estos niveles bajos, se incrementan materialmente por el hecho de que la contrapresión del CO_2 sobre una solución caliente, particularmente a una temperatura tan alta como su punto de ebullición atmosférico, es considerablemente mayor que la contrapresión sobre una solución más fría. A cualquier temperatura dada, la reducción final en la concentración del dióxido 30

306772



xido de carbono que puede lograrse, por supuesto, es determinada por la presión parcial en el equilibrio del dióxido de carbono sobre la solución regenerada que se alimenta por la parte superior del absorbedor. La presión parcial de CO_2 en el gas que sale de la parte superior del absorbedor no puede ser menor que la presión parcial de equilibrio, sobre la solución regenerada a esa temperatura, y la composición de solución que prevalece en la parte superior del absorbedor, y en la práctica, debe haber una diferencia sustancial entre estas dos presiones parciales, a fin de proveer la fuerza impulsora necesaria para permitir que se realice la absorción en una columna de absorción de tamaño razonable.

La presión parcial de CO_2 en el equilibrio sobre la solución regenerada, depende a su vez de que tan vigorosamente se ha regenerado es decir, en que grado se ha reducido su contenido de CO_2 por destilación por arrastre con vapor en la columna de regeneración, con reducción correspondiente en el contenido de bicarbonato de potasio de la solución. Mientras más vigorosamente se regenera la solución, menor es su contenido de CO_2 (y correspondientemente, menor es el contenido de bicarbonato de potasio) y menor es la presión parcial de equilibrio de CO_2 sobre la solución. Aunque es teóricamente posible reducir el contenido de CO_2 (y el correspondiente contenido de bicarbonato de potasio) de la solución regenerada a cualquier nivel bajo deseado por destilación prolongada por arrastre con vapor bajo condiciones rigurosas, y de esta manera se logra cualquier pureza deseada de gas de salida, la cantidad de vapor para la destilación requerida para producir dichas soluciones altamente regeneradas, se hace rápidamente excesiva, ya que se hace progresivamente más difícil expulsar



306772

dióxido de carbono adicional a partir de la solución a medida que disminuye progresivamente el contenido de bicarbonato de potasio.

5 De conformidad con esta invención, se ha encontrado ahora que la adición de cantidades pequeñas de una etanolamina, particularmente dietanolamina, a la solución de carbonato de potasio, empleada en el procedimiento cíclico isotérmico de barrido, descrito anteriormente, es extraordinariamente efectiva para reducir los requerimientos globales de calor del
10 procedimiento cuando la presión parcial del dióxido de carbono en el gas purificado se va a reducir por abajo de aproximadamente $0,105 \text{ kg/cm}^2$. De alguna manera, no comprendida totalmente, el aditivo de etanolamina activa la solución, haciéndola capaz, sin regeneración vigorosa, de absorber aún más cantidades de CO_2 aún a bajas presiones parciales de CO_2 residual.
15

Según se mostrará con más detalle más adelante, las mejoras obtenidas mediante el empleo del aditivo de etanolamina cuando se barre hasta esta baja escala de contenido de CO_2
20 residual en el gas purificado, son muy inesperadas. En primer lugar, el aditivo tiene solo un efecto relativamente pequeño sobre la eficiencia térmica cuando la presión parcial de CO_2 en el gas purificado es mayor que aproximadamente $0,105 \text{ kg/cm}^2$. Consecuentemente, no podrían anticiparse las mejoras muy grandes obtenidas a bajos niveles de contenido de CO_2 residual. En segundo lugar, estas mejoras no pueden explicarse -
25 meramente por incrementos en la velocidad de absorción debido a la presencia del aditivo de etanolamina, (que podría tender a proveer una aproximación más íntima a la concentración de CO_2 de equilibrio), sino que parece más bien que es el resul
30

- 7 - 306772



tado de una disminución real de la concentración de CO_2 en el equilibrio sobre la solución, permitiendo mayores reducciones en la concentración de CO_2 residual en un contenido de bicarbonato de potasio dado, en la solución regenerada. Se ha encontrado en muchos casos que la presión parcial de dióxido de carbono en el gas purificado es realmente menor que la presión parcial del dióxido de carbono en el equilibrio sobre una solución no activada del contenido de bicarbonato equivalente. Esto podría resultar únicamente de una reducción en la presión parcial en el CO_2 en el equilibrio. Dicho intercambio favorable en el equilibrio por la adición de la etanolamina es contrario a todo lo esperado, ya que las presiones parciales del CO_2 en el equilibrio sobre soluciones puras de etanolamina a las altas temperaturas de absorción empleadas, son aun mayores que aquellas que existen sobre las soluciones de carbonato de potasio de un contenido de CO_2 equivalente. Consecuentemente, la adición de la etanolamina debía esperarse que elevara la presión parcial del CO_2 en el equilibrio en vez de disminuirla.

Para una descripción más detallada de la invención se hace ahora referencia a los dibujos anexos, en donde la figura 1 es un diagrama de flujo que ilustra una forma preferida para realizar la invención.

La figura 2 es una gráfica que muestra el efecto sobre el consumo de vapor, de la adición de cantidades pequeñas de dietanolamina a una solución de carbonato de potasio a varias presiones parciales de dióxido de carbono en el gas purificado.

La figura 3 es una gráfica que muestra como varían las diferencias en el consumo de vapor obtenido cuando se em



plea una solución activada contra una solución no activada, con la concentración de dióxido de carbono residual en el gas purificado.

5 Haciendo ahora referencia a la figura 1, que muestra una forma preferida para realizar el procedimiento de la invención, el gas crudo que contiene dióxido de carbono se introduce por la línea 1 al fondo de una columna de absorción 2. La columna de absorción 2, que se suministra con una solución acuosa de carbonato de potasio que fluye al domo o parte superior de la columna a través de la línea 3, puede ser cualquier tipo adecuado de torre de barrido a contracorriente, capaz de producir contacto íntimo entre la solución barredora y la mezcla gaseosa que se va a purificar. La columna 2 se provee en la sección rayada marcada "P", con medios para producir dicho contacto íntimo, así, la sección P puede suministrarse con un material de empaque adecuado, tal como anillos Raschig o sillas de Berl, u otros tipos de cuerpos de empaque que exponen una gran área superficial de líquido a la corriente de gas que fluye hacia arriba a través del material de empaque, a contracorriente con respecto a la solución barredora descendente. En la sección P pueden emplearse medios diferentes a los materiales de empaque, tales como platos equipados con casquetes de burbujeo o cualesquiera otros medios para asegurar contacto íntimo entre el gas y líquido.

15 20 25 30 La columna de absorción 2 se opera a una presión superior a la atmosférica, de por lo menos aproximadamente 3,5 kg/cm², y preferiblemente sobre 7 kg/cm² de presión total. Para la operación eficiente del proceso, la presión parcial del dióxido de carbono en el fondo del absorbedor debe ser por lo menos de 1,05 kg/cm², y preferiblemente por lo menos de 2,1



306772

kg/cm². En la mayor parte de las aplicaciones comerciales típicas del procedimiento, la presión total en el absorbedor variará de aproximadamente 14 a 42 kg/cm², mientras que la presión parcial del dióxido de carbono en el gas de alimentación crudo variará de aproximadamente 2,1 a 7 kg/cm².

Después del contacto con la solución barredora en la columna de absorción 2, el gas purificado con la mayor parte de su contenido de CO₂ separado, sale del absorbedor por el domo a través de la línea 4, si es necesario, la solución se hace pasar a través de un refrigerador 5, en donde se condensa vapor de agua para mantener el equilibrio apropiado de agua en la solución. El condensado acuoso que viene del enfriador 5 puede hacerse regresar al domo del absorbedor siguiendo la línea 6. El gas purificado pasa hacia afuera del condensador por la línea 7, para cualquier uso deseado.

Después de fluir hacia abajo a través del absorbedor a contracorriente con la corriente de gas ascendente, la solución barredora de carbonato de potasio, que contiene al CO₂ absorbido, se separa del fondo de la columna por la línea 8, y se introduce en el domo de la columna de regeneración o de destilación por arrastre con vapor 9, después de pasar a través de una válvula de reducción de presión 10, en donde la solución se reduce a una presión aproximadamente igual a la atmosférica. En virtud de la reducción en la presión sobre la solución, una porción del CO₂ absorbido se vaporizará inmediatamente a partir de la solución, a medida que entra al domo de la columna de destilación 9 junto con algo de vapor. La solución fluye después hacia abajo a través de la columna 9, a contracorriente con respecto al vapor inyectado o generado en el fondo de la columna, que arrastra más CO₂ hacia afuera de la solu



ción. La mezcla de vapor y CO_2 desabsorbido en el domo de la columna 9, se separa por la línea 11, se hace pasar a través de un condensador 12, en donde se condensa suficiente vapor para mantener el equilibrio apropiado de agua en el sistema el condensado acuoso volviendo por reflujo al domo de la columna de destilación por la línea 13. El efluente gaseoso del condensador, que consiste en gran parte de CO_2 , se separa por la línea 14.

La porción rayada P de la columna 9 está equipada con material de empaque, tal como anillos Raschig o asientos Berl, o con otros medios adecuados, tales como platos de casquetes de burbujeo, para asegurar contacto íntimo entre la solución descendente y la corriente que fluye hacia arriba. El vapor de destilación por arrastre puede ser directo o indirecto, o una combinación de ambos. Es decir, el vapor puede ser generado en el fondo de la columna, por ejemplo, mediante el empleo de un serpentín cerrado 15 que caliente indirectamente la solución haciendo que hierva; o, alternativamente, puede inyectarse vapor vivo directamente a la solución en el fondo de la columna; o si se desea, el vapor de destilación por arrastre puede producirse mediante una combinación de un serpentín rehervidor e inyección directa, la selección entre estas alternativas siendo dictada por las consideraciones prácticas tales como la presión a la cual se dispone el vapor, el mantenimiento del equilibrio apropiado del agua del sistema, etc.

La solución regenerada en el fondo de la columna de destilación por arrastre, ahora pobre en contenido de CO_2 , se separa por la línea 16 y se regresa al domo del absorbedor por medio de la bomba de recirculación 17 y la línea 13.

En la operación del procedimiento, tanto la etapa



306772

5

10

15

20

25

30

de absorción como la etapa de regeneración operan substancialmente a la misma temperatura, es decir, una temperatura cercana a la temperatura de ebullición atmosférica de la solución con poco o sin calentamiento o enfriamiento de la solución entre las dos etapas. En este aspecto, el procedimiento difiere precisamente del procedimiento convencional usual, en donde la absorción se realiza a temperaturas relativamente bajas, y en donde la regeneración ocurre a la temperatura de ebullición de la solución. En el procedimiento convencional, la solución se calienta y enfría así alternativamente entre etapas, por medio de intercambiadores de calor auxiliados por refrigeradores y por recalentamiento adicional de la solución en la columna de regeneración. En la modalidad mostrada en la figura 1, se notará que no se realiza enfriamiento de la solución entre la columna de destilación por arrastre con vapor 9 y la columna de absorción 2, entrando así la solución al domo de la columna de absorción a una temperatura cercana a la temperatura de ebullición atmosférica de la solución. Aunque las dos etapas deben realizarse bajo condiciones substancialmente isotérmicas, es permisible cierto enfriamiento ligero de la solución entre la columna de regeneración y la columna de absorción, y en algunos casos puede ser deseado. Generalmente, sin embargo, la solución, como un total no debe enfriarse más de aproximadamente 15°C, a medida que se traslada de la columna de destilación por arrastre con vapor a la columna de absorción, ya que un enfriamiento mayor tiende a disminuir substancialmente la eficiencia térmica del procedimiento. Cuando se va a realizar cierto enfriamiento de la solución, en vez de enfriar la solución total por una cantidad relativamente pequeña, será usualmente más ventajoso enfriar



una porción menor de la solución por una mayor cantidad por ejemplo a una temperatura que está a 20°C-40°C por debajo de la temperatura de la solución que sale de la columna de regeneración, siempre que la solución, como un total, no se enfrie más de aproximadamente 15°C. Esta porción menor más bien fuertemente enfriada se introduce después al domo de la columna de absorción mientras que la mayor porción sustancialmente - no enfriada de la corriente, se introduce en la columna de absorción en un punto intermedio. Esta última técnica ayuda a reducir la presión parcial del CO₂ en el domo del absorbedor, mientras que conserva la naturaleza sustancialmente isotérmica del procedimiento.

Ya que la columna de destilación por arrastre con vapor se opera a presión atmosférica o a una presión cercana a la misma, la temperatura de la solución, según se mide en el fondo de la columna de destilación por arrastre con vapor, será igual o cercana a la temperatura de ebullición atmosférica de la solución. Ya que en algunos casos puede ser deseable operar la columna de destilación por arrastre con vapor a presiones ligeramente menores o ligeramente mayores que la presión atmosférica y ya que la temperatura de ebullición atmosférica de la solución variará en cierto grado dependiendo de la concentración del carbonato de potasio empleado, las temperaturas de la solución, según se miden en el fondo de la columna de destilación por arrastre con vapor, pueden variar de una cantidad tan baja como aproximadamente 95°C hasta tanto como 140°C pero en la mayor parte de los casos variará de aproximadamente 105°C a 120°C.

Aunque la concentración del carbonato de potasio en la solución barredora acuosa no es crítica, se emplean preferiblemente soluciones de carbonato de potasio relativamente concentrado, es decir soluciones que tienen normalidades de pota

306772



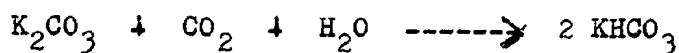
5

sio de aproximadamente 3 a 11 y preferiblemente de 4 a 8, correspondientes a concentraciones de carbonato de potasio en peso, que varían de 18% a 50%, y preferiblemente de 22% a 40% (estas concentraciones en peso siendo calculadas sobre la suposición de que todo el potasio está presente como carbonato de potasio).

10

En la operación del procedimiento anterior, la pureza final del gas, en términos de eliminación de dióxido de carbono, que puede lograrse, depende de la presión parcial de CO₂ en el equilibrio sobre la solución que entra al domo del absorbedor, suponiendo que el tamaño del absorbedor y otros factores relacionados han sido ajustados para lograr una aproximación práctica al equilibrio. La presión parcial del CO₂ en el equilibrio en el domo del absorbedor a cualquier temperatura de solución dada, depende a su vez del contenido de bicarbonato de potasio de la solución. En la reacción de absorción, el carbonato de potasio se convierte a bicarbonato de potasio de conformidad con lo siguiente:

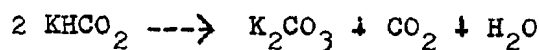
15



20

En la etapa de regeneración o destilación por arrastre con vapor, en donde el CO₂ es destilado por arrastre a partir de la solución, ocurre la reacción inversa, es decir el bicarbonato de potasio se convierte en carbonato de potasio de conformidad con lo siguiente:

25



30

En el absorbedor, no se convierte todo el carbonato de potasio a bicarbonato de potasio y, similarmente, en la misma columna de destilación por arrastre con vapor, no se convierte todo el bicarbonato de potasio a carbonato de potasio nuevamente. Así, el absorbedor se alimenta con una solu-



5

ción que es relativamente rica en carbonato de potasio y potasio y pobre en bicarbonato de potasio, que se enriquece progresivamente en bicarbonato de potasio a medida que la solución desciende a través de la columna. Inversamente, en la columna de destilación por arrastre con vapor, la columna se alimenta con una solución que es rica en bicarbonato de potasio y se hace progresivamente más rica en carbonato de potasio a medida que se arrastra progresivamente dióxido de carbono a partir de la solución.

10

Aunque teóricamente, el contenido de bicarbonato de potasio puede reducirse a cualquier contenido bajo deseado por destilación por arrastre con vapor más vigorosa de la solución y/o por destilación por arrastre con vapor bajo condiciones más vigorosas, se hace crecientemente difícil separar más CO₂

15

y de tal modo se reduce aún más el contenido de bicarbonato, a medida que el contenido de bicarbonato se hace menor y menor. Generalmente no es práctico destilar la solución por arrastre con vapor a una fracción de bicarbonato (La "fracción de bicar

20

bonato" según se utiliza en la presente, significa la proporción del carbonato de potasio original (K₂CO₃) expresada en por ciento, que se ha convertido a bicarbonato de potasio por reacción con CO₂. Por ejemplo, una solución que tiene una fracción de bicarbonato de potasio de 25%, se obtiene mediante la conversión de 25% molar del contenido de carbonato de potasio

25

de la solución a bicarbonato de potasio, de manera que la relación de los átomos de potasio presentes como carbonato a átomos de potasio presentes como bicarbonato, es de 3:1. Ya que se producen 2 moles de bicarbonato de potasio a partir de cada mol de carbonato de potasio (veáanse las ecuaciones anteriores), la relación molar de K₂CO₃: KHCO₃ a una fracción de car

30

bonato de potasio es de 3:2.



5

10

15

20

25

30

bonato de 25%, es de 3 : 2. La fracción de bicarbonato de potasio no se refiere así al porcentaje en peso del bicarbonato de potasio en la solución, sino más bien a la proporción de bicarbonato de potasio con relación al carbonato de potasio), de menos de aproximadamente 20%, y comunmente, la fracción de bicarbonato no se reduce en general ~~a~~ menos de aproximadamente 30%, con fracciones de bicarbonato de potasio en la solución regenerada en esta escala, y a las temperaturas típicas de absorción del orden de 105°C a 115°C, las presiones parciales en el equilibrio sobre la solución regenerada serán del orden de 0,04 a 0,105 kg/cm². Por supuesto es impráctico reducir la concentración del CO₂ en el gas purificado a estos valores de equilibrio y así, la concentración de CO₂ de salida correspondiente en la práctica será considerablemente mayor, típicamente del orden de 0,08 a 1,76 kg/cm².

De conformidad con la invención, las dificultades anteriores del barrido hasta presiones parciales residuales de CO₂ bajas, con el empleo de soluciones calientes de carbonato de potasio mientras se mantienen aún buenas eficiencias térmicas, se vencen añadiendo a la solución una pequeña cantidad de etanolamina, se requieren solo pequeñas cantidades de etanolamina, que varían de aproximadamente 0,3% a 10% en peso de la solución, y preferiblemente de 1% a aproximadamente 6% en peso. Aunque se prefiere dietanolamina, HN(CH₂CH₂OH)₂ tanto desde el punto de vista de costo como de volatilidad y efectividad relativamente bajas, si se desea, puede emplearse también monoetanolamina, H₂NCH₂CH₂OH, o trietanolamina, N(CH₂CH₂CH₂)₃, o mezclas de dos de estas etanolaminas o las tres.

Según se mencionó previamente, el efecto del aditi



vo de etanolamina es sorprendente e inesperado en varios aspectos. En primer lugar, aunque se obtienen mejoras solo pequeñas y relativamente constantes en la eficiencia térmica cuando se barre hasta presiones parciales de aproximadamente 0,105 kg/cm² en el gas purificado, las mejoras obtenidas en la eficiencia térmica cuando se barre hacia abajo de este nivel, son muchos mayores y se incrementan rápidamente a medida que la presión parcial del CO₂ disminuye a niveles aun menores. En segundo lugar, la adición de la etanolamina parece desviar la presión parcial en el equilibrio sobre la solución de carbonato de potasio-bicarbonato de potasio, a las altas temperaturas implicadas en el procedimiento de esta invención.

Se hace ahora referencia a las figuras 2 y 3, que ilustran el primero de estos efectos, es decir, las mejoras grandes y rápidamente crecientes en la eficiencia térmica cuando se reduce la presión parcial del CO₂ en el gas purificado a menos de 1,05 kg/cm². Las curvas en la figura 2 son una representación gráfica de los resultados obtenidos en una serie de operaciones en una planta, sustancialmente según se muestra en la figura 1 de los dibujos. Se emplearon el mismo equipo y la misma velocidad de circulación de la solución, y la misma velocidad de flujo de gal al absorbedor, en todos los casos, de modo que los resultados obtenidos son directamente comparables. En todos los casos, el gas crudo de entrada contuvo 20% de CO₂, y el absorbedor se operó a presión superior a la atmosférica, por ejemplo, de 21 kg/cm², la presión parcial del CO₂ del gas de entrada siendo así de 4,2 kg/cm². La columna de destilación por arrastre con vapor se operó a presión atmosférica, y la solución regenerada y caliente se alimentó al domo del absorbedor sin enfriamiento, es decir, a la misma tempera



tura a la cual sale del fondo de la columna de destilación por arrastre con vapor.

5 Se hicieron cuatro series de operaciones. En la primera serie, se utilizó una solución acuosa de carbonato de potasio conteniendo 30% en peso de carbonato de potasio, correspondiente a una normalidad de potasio de 5,6. No se empleó aditivo en la primera serie de operaciones, los resultados de las cuales se muestran en la curva 20. En la segunda serie de operaciones, se empleó una solución con la misma concentración de carbonato de potasio (es decir 30%) conteniendo además 1% en peso de dietanolamina (con base en el peso de la solución total), los resultados de esta operación siendo representados por la curva 21. En la tercera serie de operaciones, se empleó una solución de carbonato de potasio al 30% en peso, conteniendo además 3% en peso de dietanolamina, los resultados de la cual se muestran en la curva 22. En la cuarta serie de operaciones, se empleó una solución de carbonato de potasio al 30% en peso, conteniendo además 6% en peso de dietanolamina, los resultados de la cual se muestran en la curva 23.

15 En cada serie de operaciones, la velocidad de consumo de vapor en kilogramos de vapor requeridos por cada 100 litros normales de dióxido de carbono separados a partir del gas de alimentación, se determinó cuando se redujo la presión parcial de CO_2 en el gas purificado a varios niveles. El consumo de vapor se grafica sobre las ordenadas verticales, mientras que la presión parcial de CO_2 residual se grafica sobre las ordenadas horizontales en kg/cm^2 . El porcentaje en volumen de CO_2 en el gas purificado se muestra también sobre las ordenadas horizontales, debajo de las cifras para la pre-

306772

4 DIC



sión parcial de CO_2 .

5 Según se hace aparente a partir de la curva 20, sin el aditivo, el grado de consumo de vapor se incrementa a una velocidad relativamente lenta, a medida que la presión parcial del CO_2 en el gas purificado se reduce de 5,27 a 0,105 kg/cm^2 mientras que por debajo de 0,105 kg/cm^2 , la velocidad de consumo de vapor se incrementa muy rápidamente, reflejando la dificultad rápidamente creciente de disminuir la fracción de bicarbonato de potasio en la solución regenerada.

10 Por otra parte, cuando se utiliza la solución activada que contiene solo 1% de dietanolamina (curva 21), no se realiza un incremento rápido en la velocidad de consumo de vapor hasta que el contenido de CO_2 residual del gas purificado se ha reducido a niveles mucho menores, del orden de 0,021 kg/cm^2 .
15 Efectos similares son indicados por las curvas 22 y 23, en donde se empleó 3% y 6% de aditivo de dietanolamina, obteniéndose resultados un poco mejorados pero esencialmente paralelos mediante el empleo de cantidades mayores del aditivo.

20 La comparación de las curvas de la figura 2 demuestra que las cuatro curvas corren esencialmente paralelas a medida que la presión parcial en el gas purificado se reduce de 5,27 a 0,105 kg/cm^2 . Aunque el uso del aditivo de dietanolamina en esta escala provee una mejora en la velocidad de consumo de vapor con respecto al empleo de solución pura de carbonato de potasio (curva 20), las mejoras obtenidas son comparativamente pequeñas y relativamente constantes, comparadas con las diferencias relativas en el consumo de vapor, con y sin el aditivo, que ocurren cuando la presión parcial del CO_2 en el gas purificado se reduce por debajo de 0,105 kg/cm^2 .

30 El cambio rápido en las velocidades relativas del con



sumo de vapor para la solución no activada contra la solución activada a presiones parciales de CO_2 en el gas purificado menores que $0,105 \text{ kg/cm}^2$, se hace más fácilmente aparente a partir de la figura 3 de los dibujos, en donde el consumo diferencial de vapor entre la solución sin aditivo (curva 20) y aquella que contiene 1% de dietanolamina (curva 21) es dibujada contra la presión parcial de CO_2 en el gas purificado. Según puede verse, la curva es relativamente plana cuando se barre desde $0,527$ hasta aproximadamente $0,105 \text{ kg/cm}^2$ en el gas purificado, pero adquiere una inflexión bruscamente hacia arriba en aproximadamente $0,105 \text{ kg}$ de presión parcial de CO_2 , demostrando las ventajas grandes e inesperadas de emplear el aditivo cuando se barre hasta estos niveles bajos de CO_2 residual. Según es aparente en la figura 3, las mejoras relativas en la eficiencia térmica obtenidas cuando se reduce la presión parcial de CO_2 en el gas purificado por debajo de aproximadamente $0,56 \text{ kg/cm}^2$ en el gas purificado, son particularmente atractivas, y el empleo del aditivo de etanolamina tiene consecuentemente un valor particularmente grande cuando se desean concentraciones residuales de CO_2 en el gas purificado de $0,56 \text{ kg/cm}^2$ y menos, y especialmente en la escala de aproximadamente $0,0035$ a $0,035 \text{ kg/cm}^2$.

EJEMPLOS 1-7

Los siguientes ejemplos ilustran modalidades específicas de la invención, y demuestran la disminución inesperada de la presión parcial aparente del CO_2 en el equilibrio sobre la solución regenerada, directamente, contrariamente a lo que se espera normalmente es decir, que el aditivo de etanolamina debía incrementar la presión parcial en el equilibrio. A fin de que los datos sean directamente comparables, en cada uno de



los ejemplos 1 a 7, se empleó equipo del mismo tamaño y del mismo tipo (sustancialmente según se muestra en la figura 1 de los dibujos). En todos los casos, se utilizó una solución acuosa conteniendo 30% en peso de carbonato de potasio (potasio de una normalidad de 5,6), con cantidades variables de aditivo según se muestra en el cuadro I. El absorbedor se operó sustancialmente a la misma temperatura (es decir, temperatura de 110° a 114°C de la solución que entra al absorbedor), y a la misma presión total (es decir, 21 kg/cm²). La concentración de CO₂ en el gas crudo de alimentación fue sustancialmente igual en todos los casos, es decir, del orden de 20%, proveyendo una fracción parcial de dióxido de carbono de aproximadamente 4,2 kg/cm² en el fondo del absorbedor. La columna de destilación por arrastre con vapor se operó en todos los casos a presión atmosférica, y con la misma velocidad de entrada de calor a un serpentín rehervidor, en el fondo de la columna de destilación por arrastre con vapor.

Se hicieron dos series de operaciones, una a una velocidad de flujo de gas de alimentación de aproximadamente 15,5 a 17,5 volúmenes por hora, y a una velocidad de flujo de solución barredora de 0,9 volúmenes por hora. En la segunda serie, la velocidad de flujo del gas de alimentación fue de aproximadamente 22 a 25 volúmenes por hora, con una velocidad de flujo de solución de 1,13 volúmenes por hora.

En todos los casos, se midieron la cantidad de CO₂ absorbida en litros de CO₂ por litro de solución; el porcentaje en volumen de CO₂ en el gas purificado y la correspondiente presión parcial de CO₂ en el gas purificado y la fracción de bicarbonato en la solución regenerada que entra al domo de la columna absorbidora. Los datos de los ejemplos 1 a 7 se resumen en el cuadro I.

306772

4 DIC



5 . La columna 10 del cuadro I muestra la presión parcial del CO_2 en el equilibrio sobre una solución de carbonato de potasio-bicarbonato de potasio que tiene la fracción de bicarbonato mostrada en la columna 9 a la temperatura de solución que entra al absorbedor, y suponiendo que la solución no contiene aditivo. Así, la presión parcial del CO_2 en el equilibrio, mostrada para los ejemplos 1 y 4, cuando no se utilizó aditivo, representa la presión parcial real en el equilibrio sobre la solución. En los ejemplos 2, 3, y 5 a 7, por otra parte, la presión parcial de CO_2 en el equilibrio, mostrada, representa la presión parcial en el equilibrio sobre una solución equivalente de carbonato de potasio-bicarbonato de potasio que tiene la fracción de bicarbonato indicada y que no contiene aditivo.

10 15 Los ejemplos 1 a 3, realizados sustancialmente al mismo flujo de alimentación de gas, y a la misma velocidad de flujo de solución barredora, son directamente comparables. En el ejemplo 1, en donde no se utilizó aditivo, el porcentaje en volumen de CO_2 en el gas purificado fue de 0,79%, correspondiente a una presión parcial residual de 0,166 kg/cm^2 . En 20 los ejemplos 2 y 3, en donde se empleó 1% y 3% de un aditivo de dietanolamina, el CO_2 residual se redujo al orden de 0,1% en volumen o una presión parcial del orden de 0,021 kg/cm^2 , a la misma velocidad de entrada de calor al sistema. El CO_2 25 residual en el gas purificado en los ejemplos 2 y 3, fue de aproximadamente la octava parte del del ejemplo 1. Nótese que en el ejemplo 1, la presión parcial de CO_2 en el equilibrio sobre la solución fue sustancialmente inferior que la presión parcial real del CO_2 en el gas purificado. En los ejemplos 2 30 y 3, por otra parte, la presión parcial del CO_2 en el equili-



5 .briio sobre una solución equivalente de carbonato de potasio-
bicarbonato de potasio fue substancialmente mayor que la pre-
sión parcial de CO_2 real en el gas purificado, demostrando -
que el aditivo de dietanolamina de alguna manera produjo un
intercambio favorable y substancial en la presión parcial del
 CO_2 en el equilibrio. Según se estableció previamente, esto -
es directamente contrario a lo que se espera normalmente, ya
que las presiones parciales del CO_2 en el equilibrio sobre so-
luciones acuosas de etanolamina a las temperat_uras implica--
10 das, son considerablemente mayores que aquellas sobre una so-
lución equivalente de carbonato de potasio. Debería esperarse
así que el aditivo de etanolamina se incrementara en lugar de
disminuir la presión parcial del CO_2 en el equilibrio.

15 Una comparación de los ejemplos 4, 5 y 6, realizada
bajo condiciones similares a las de los ejemplos 1, 2, y 3 pe-
ro con una velocidad un poco mayor del flujo de gas de alimen-
tación y del flujo de solución, muestra el mismo tipo de com-
portamiento. En el ejemplo 4, sin utilizar aditivo, el CO_2 en
el gas purificado se redujo solo a 3,5% en volumen, correspon-
20 diente a una presión parcial de $0,74 \text{ kg/cm}^2$. En los ejemplos
5 y 6, por otra parte, empleando 3% y 6%, respectivamente, de
dietanolamina, bajo las mismas condiciones y con la misma en-
trada de calor al sistema, el CO_2 se redujo a 0,24 y 0,10% en
volumen, correspondientes, respectivamente, a presiones parcia-
25 les de $0,05$ y $0,021 \text{ kg/cm}^2$, una reducción de diez veces y una
reducción de treinta veces, respectivamente, en el contenido -
residual del CO_2 . Aquí, nuevamente, una comparación de las pre-
siones parciales del CO_2 en el equilibrio en la columna 10 con
las presiones parciales de CO_2 reales en la columna 7, indica
30 el intercambio favorable e inesperado en la presión parcial en



306772

el equilibrio provista por el aditivo de dietanolamina.

El ejemplo 7, operado bajo condiciones similares a las de los ejemplos 4 a 6 y empleando 3% de un aditivo de monoetanolamina, muestra resultados similares.

5 A partir de lo anterior, es aparente que los resultados grandemente mejorados, obtenidos cuando se purifica hacia concentraciones residuales bajas de CO_2 , resultan del intercambio favorable e inesperado en el equilibrio, obtenido con el empleo del aditivo de etanolamina. Deberá notarse que la fracción real de bicarbonato en la solución regenerada se disminuye mediante el empleo del aditivo de etanolamina, indicando que el aditivo tiene el efecto favorable de incrementar la velocidad de deabsorción del CO_2 durante la etapa de destilación por arrastre con vapor. Sin embargo, este efecto explica solo parcialmente el bajo contenido de CO_2 residual obtenido que, en todos los casos, es muy inferior al contenido que podría obtenerse si el equilibrio no hubiera sido intercambiado substancialmente.

10 Otro efecto favorable de utilizar el aditivo de etanolamina es el incremento en la capacidad portadora de la solución (litros de CO_2) absorbido por litro de solución, según se muestra en la columna 6. En cada caso, bajo condiciones equivalentes, la capacidad portadora de la solución con el aditivo de etanolamina es sustancialmente mayor que en los ejemplos 1 y 4 sin el aditivo. Por supuesto, la alta capacidad portadora de la solución es ventajosa porque permite menores velocidades de circulación de solución y correspondientemente menores columnas de absorción.

15 Aunque la invención se refiere primariamente a la separación de CO_2 a partir de mezclas gaseosas, debe entenderse que pueden estar presentes también en el gas crudo otros



5

10

15

20

25

30

componentes gaseosos que son también absorbidos por soluciones de carbonato de potasio tales como H_2S sulfuro de carbono (COS), en cantidades relativamente pequeñas o sustanciales. La presencia del aditivo de etanolamina no interferirá con la absorción de dichos otros componentes gaseosos, y de hecho mejorarán un poco la efectividad de la solución para absorber estos componentes también. El sulfuro de hidrógeno es absorbido directamente, mientras que el sulfuro de carbono es hidrolizado primero a H_2S y CO_2 , los cuales componentes son ambos absorbidos después por la solución.

Aunque la invención se ha descrito haciendo referencia específicamente al sistema mostrado en la figura 1, debe entenderse que la invención es también aplicable a varias modificaciones del sistema mostrado en la figura 1, siempre que se retenga la naturaleza esencialmente isotérmica del sistema. Así, el aditivo de etanolamina puede aplicarse a cualquiera de los varios sistemas modificados ilustrados y descritos en la patente de los Estados Unidos nº 2.886.405 de H.E.Benson y otros. Particularmente, a menudo puede ser conveniente enfriar un poco una porción menor de la solución regenerada y alimentar esta porción enfriada al domo de la columna de absorción mientras que la porción principal de la solución se introduce en un punto intermedio sin enfriamiento. Según se mencionó previamente, esta modificación tiende a reducir aún más la presión parcial del CO_2 en el domo de la columna absorbidora, haciendo posible disminuir aún el contenido de CO_2 residual en el gas purificado. Otra modificación de interés particular es aquella en la cual se regenera más vigorosamente una porción menor de la solución y esta solución más altamente regenerada se introduce a la porción de domo del absorbedor, en donde la



306772

6 solución principal, menos vigorosamente regenerada, se introduce al absorbedor en un punto intermedio. De esta manera, el gas en el domo del absorbedor se expone a una solución que tiene una fracción inferior de bicarbonato y de tal modo se hace posible una reducción ulterior en el contenido de CO₂ en el gas purificado.

10 Debe entenderse que la invención no está limitada a las modalidades específicas descritas e ilustradas anteriormente, y que son posibles muchas otras modificaciones y variaciones dentro del espíritu y alcance de la invención.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

15 1. Un procedimiento para la separación del dióxido de carbono a partir de mezclas gaseosas, en donde se hace circular continuamente una solución acuosa de carbonato de potasio, entre una etapa de absorción en la cual se separa dióxido de carbono a partir de dicha mezcla gaseosa por absorción en dicha solución a presión superior a la atmosférica y una etapa de regeneración en la cual dicha solución se regenera por destilación por arrastre con vapor, a presión sustancialmente igual a la atmosférica, y en donde las etapas tanto de absorción como de regeneración se operan a temperaturas cercanas a la temperatura de ebullición atmosférica de dicha solución, caracterizado por la mejora que comprende activar dicha solución de carbonato de potasio añadiendo una pequeña cantidad de una etanolamina a la misma, y barriendo dicho gas que contiene dióxido de carbono con dicha solución activada, para proveer un gas purificado que contiene una presión parcial del dióxido de carbono de salida menor que 0,105 kg/cm², la solución acti

20

25

30



vada empleada en dicha etapa de absorción conteniendo una cantidad de bicarbonato de potasio sustancialmente mayor que aquella requerida en una solución no activada, para reducir la presión parcial del dióxido de carbono de salida a un valor equivalente bajo condiciones equivalentes.

5

2. Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, en donde dicha etanolamina comprende de 0,3% a 10% en peso de dicha solución.

10

3. Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, en donde dicha etanolamina comprende de 1% a 6% en peso de dicha solución.

4. Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha etanolamina es dietanolamina.

15

5. Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho gas que contiene dióxido de carbono se barre con dicha solución activada, para proveer un gas purificado que contiene una presión parcial de dióxido de carbono de salida menor que 0,056 kg/cm².

20

6. Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde dicho gas que contiene dióxido de carbono se barre con dicha solución activada, para proveer un gas purificado que contiene una presión parcial de dióxido de carbono de salida de aproximadamente 0,0035 a 0,035 kg/cm².

25

7. Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde una porción menor de la solución del regenerador se enfría a una temperatura no mayor que aproximadamente 40°C por debajo de la temperatura de la solución que sale del regenerador, y se introduce en el domo

30



del absorbedor, mientras que la porción principal de la solución se introduce, sin enfriamiento, en un nivel intermedio del absorbedor.

5 8. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita "UN PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DEL DIOXIDO DE CARBONO A PARTIR DE MEZCLAS GASEOSAS".

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veintiocho páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 4 de diciembre de 1.964

ALFONSO UNGRIA
P.P.

5
10
15
20
25
30

BENSON, BISHOP & EPES, sociedad comanditaria
 constituida por ROMER EDWIN BENSON, JOSEPH
 HERMAN BISHOP y WILLIAM MADRIGAN EPES.

306772

3 Hojas - 1

306772

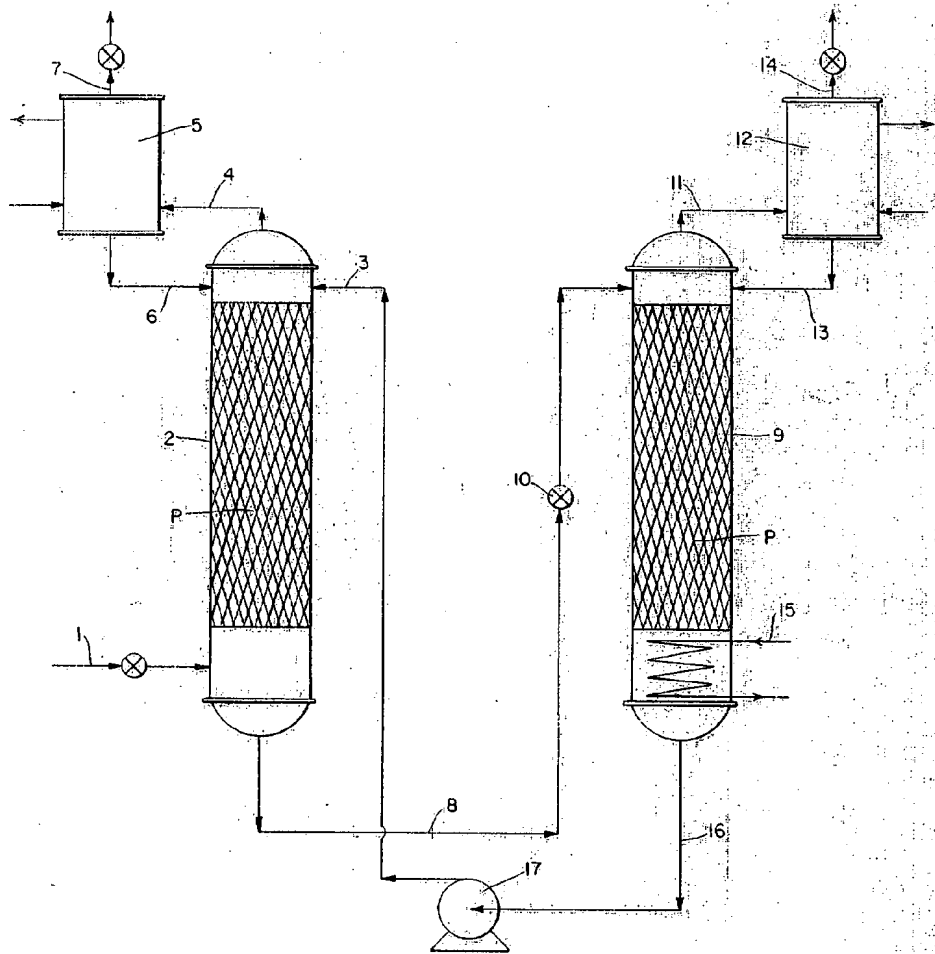


Fig. 1

ESCALA VARIABLE
 MADRID, 4 DE diciembre DE 1910

ALFONSO UNGER

88. [Signature]

SPAIN

BENSON, FIELD & EPES, sociedad comanditaria
constituida por HOMER EDWIN BENSON, JOSEPH
HERMAN FIELD y WILLIAM MADIGAN EPES.

306772

3 hojas - 2

24 DIC

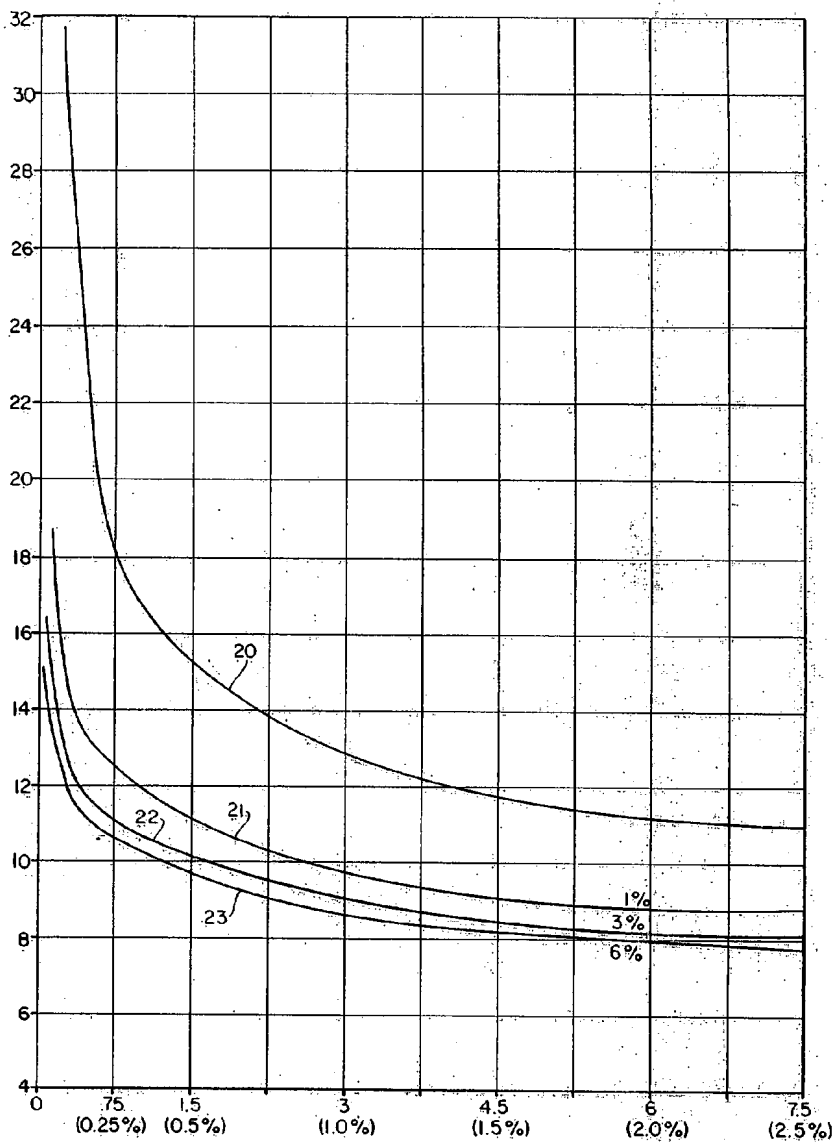


Fig. 2

ESCALA VARIABLE
MADRID, 4 DE diciembre DE 1964
HISPANO UNICIA

[Handwritten signature]

BENSON, FIELD & EPES, sociedad comanditaria
constituída por HOMER EDWIN BENSON, JOSEPH
HERMAN FIELD y WILLIAM MADIGAN EPES.

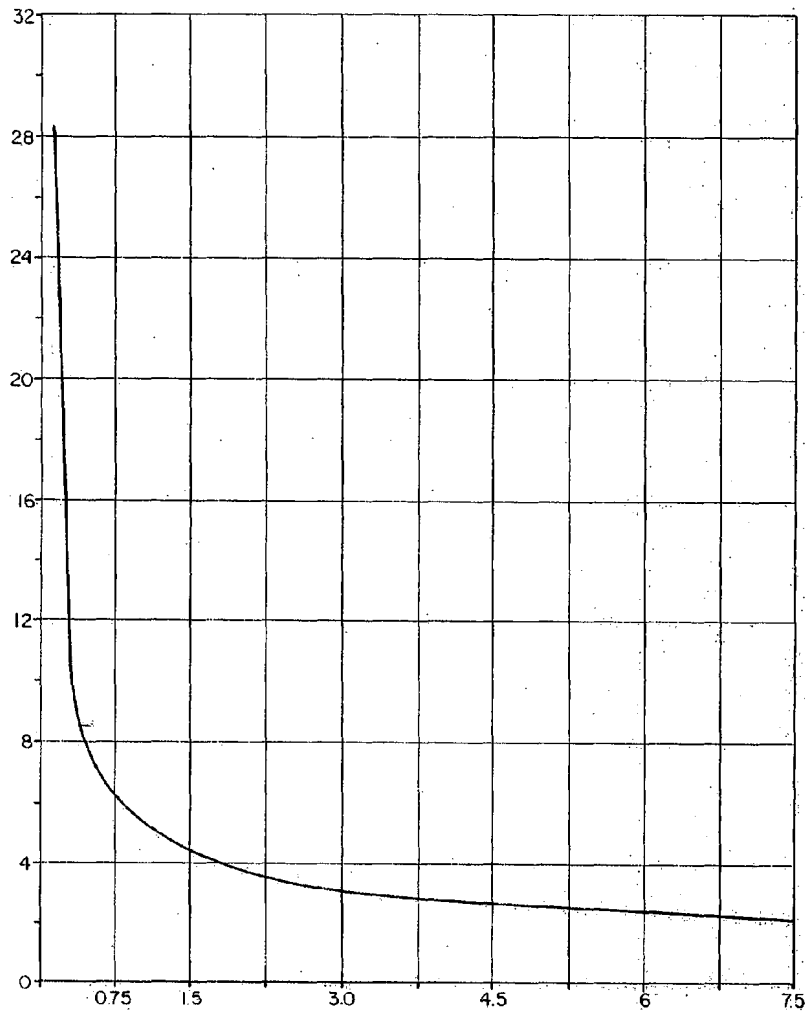
SPAIN

306772

3 hojas - 3



Fig. 3



ESCALA VARIABLE
MADRID, 4 DE diciembre DE 1964
ALFONSO UNGRÍA

P.P. *[Handwritten signature]*