



24

372840

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I.P.C.

CLASE B-01

SUBCLASE D

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

### PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, DES  
CARBURANTS ET LUBRIFIANTS.

RESIDENCIA: 1 & 4 Avenue de Bois-Préau, 92 RUEIL

MALMAISON (Hauts de Seine) FRANCIA.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO DE SEPARACION DE

DIOXIDO DE CARBONO DEL GAS QUE LO -

CONTIENE"

Prioridad: Patente francesa n.º PV 171.683 del 28-10-68

ES

372840



1 Este invento tiene por objeto un procedimiento perfeccionado de extracción de anhídrido carbónico CO<sub>2</sub> de un gas o de una mezcla de gases que lo contengan. El procedimiento consiste en extraer, mediante una solución de una  
5 base, preferiblemente mineral, el CO<sub>2</sub> de la mezcla que lo contiene, efectuándose esta extracción por ejemplo en una columna de extracción de gas-líquido. Según el procedimiento del presente invento, la solución que contiene la base carbonatada, al salir de la zona de extracción, es regenerada en una célula electroquímica que comprende dos electro-  
10 dos separados por una membrana: la solución a regenerar pasa en primer lugar al compartimiento anódico donde se efectúa el desprendimiento del CO<sub>2</sub> por disminución del pH y después, una vez separada del CO<sub>2</sub> así liberado, pasa al com-  
15 partimiento catódico donde tiene lugar la regeneración de la base; la solución de base así regenerada puede entonces ser enviada de nuevo a la columna de extracción. Se utilizan bases con una constante de basicidad en agua a 20°C superior a 10<sup>-6</sup> y preferiblemente superior a 10<sup>-4</sup>.

20 Además de la base, la solución de extracción debe contener una sal de un ácido más fuerte que el ácido carbónico. Esta sal inerte (no participa en la extracción del CO<sub>2</sub>) no es descompuesta durante el paso en contacto con los electrodos pero asegura el paso de la corriente entre dichos electrodos. En lo que sigue llamaremos a esta sal MX,  
25 mientras que la base será designada por MOH, siendo M un metal preferiblemente alcalino y X un anión de un ácido más fuerte que el ácido carbónico.

30 Las bases minerales utilizables son preferentemente hidróxidos de metales alcalinos, como sosa o potasa en so-



372840

1        lución acuosa, pero debe quedar entendido que se pueden  
utilizar otros disolventes tales como, por ejemplo, meta-  
nol u otros alcoholes, acetona, acetonitrilo o dimetilsul-  
fóxido, así como otras bases solubles en agua o en el di-  
5        solvente utilizado distinto del agua.

A título de ejemplo, pueden ser utilizadas como sa-  
les indiferentes o inertes, las siguientes:  $\text{NaClO}_4$ ,  
 $\text{KCH}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{NaCH}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Estas sales  
son formadas preferentemente entre un metal alcalino y un  
10        ácido más fuerte que el ácido carbónico, es decir, un áci-  
do con una constante de disociación preferiblemente supe-  
rior a  $10^{-6}$  a  $20^\circ\text{C}$ .

Las concentraciones de base y de sal estarán compren-  
didas normalmente entre 0,05 moles/litro y la saturación,  
preferiblemente entre 0,1 y 10 moles por litro, debiendo  
15        encontrarse preferiblemente la concentración de sal en las  
proximidades del valor que comunica la conductividad  
máxima a la solución.

Los dos electrodos utilizados pueden estar unidos a  
20        un generador de corriente continua y constituir el ánodo  
y el cátodo de una misma célula electroquímica. También  
pueden estar alimentados respectivamente por combustible  
y comburente y constituir el ánodo y el cátodo de una pila  
de combustible unida a un receptor cualquiera de corriente.

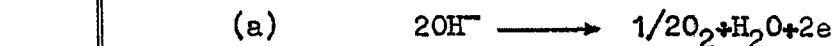
25        Cualquiera que sea la forma de asociación de estos  
dos electrodos, la mezcla de las soluciones de los compar-  
timientos anódico y catódico debe ser evitada totalmente o  
en parte mediante la interposición de una membrana que,  
preferiblemente, debe oponer una resistencia elevada a la  
interdifusión de los electrolitos, presentando al mismo  
30

372840

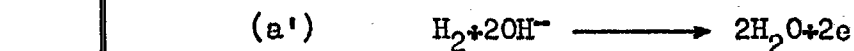


1 tiempo una resistencia eléctrica lo más baja posible. Se  
prefiere emplear como separador una membrana selectiva  
catiónica que impide el paso de los iones  $\text{OH}^-$  formados del  
cátodo al ánodo. No es necesario que la selectividad ca-  
5 tiónica de la membrana sea muy grande y el procedimiento  
puede funcionar igualmente con membranas sin selectividad  
iónica particular. Sin embargo, no pueden convenir las mem-  
branas selectivas cambiadoras de iones aniónicos. Los elec-  
trodos utilizados deberán ser tales que las reacciones  
10 electroquímicas que en ellos se producen se traduzcan en  
un enriquecimiento en iones  $\text{OH}^-$  en el cátodo y un empobre-  
cimiento en estos mismos iones en el ánodo.

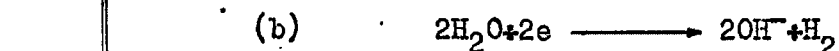
La reacción electroquímica efectuada sobre el ánodo  
puede ser la oxidación del agua, que se puede representar  
por el siguiente esquema:



o la oxidación de un combustible hidrogenado acompañada  
del consumo de iones  $\text{OH}^-$ : hidrocarburos, alcoholes, hidra-  
zina, hidrógeno, por ejemplo. En el caso de la oxidación  
electroquímica del hidrógeno, el esquema de reacción pue-  
de representarse de la siguiente forma:



La reacción electroquímica efectuada sobre el cáto-  
do puede ser la reducción del agua, que se puede represen-  
tar por el esquema de reacción siguiente:

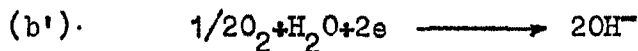


o la reducción de un comburente oxigenado acompañada de la  
producción de iones  $\text{OH}^-$ : oxígeno y agua oxigenada, por  
ejemplo. En el caso de la reacción electroquímica del oxí-  
geno, el esquema de reacción puede representarse de la si-  
30



372840

1 siguiente forma:



5 La velocidad de paso de la solución al compartimien-  
to anódico debe estar regulada de tal forma que la canti-  
dad de iones  $OH^-$  consumidos por la reacción, menos la can-  
tidad de estos mismos iones procedentes del compartimiento  
catódico, por difusión o migración a través del separador  
(cuando éste no tiene una selectividad catiónica total),  
sea suficiente para reducir el pH de dicha solución a un  
valor tal que el anhídrido carbónico pueda desprenderse.

10 La diferencia de potencial a aplicar entre los dos  
electrodos depende de la naturaleza de estos electrodos  
y de la resistividad eléctrica del medio, que a su vez de-  
pende de diferentes factores tales como: concentración de  
15 las sales presentes, naturaleza de la membrana utilizada  
y temperatura de la solución. La diferencia de potencial  
aplicada para la electrolisis del agua en las condiciones  
del procedimiento del invento está comprendida con frecuen-  
cia entre 2 y 5 voltios.

20 Después de pasar al compartimiento anódico en el que  
se efectúa la descomposición del carbonato formado durante  
la absorción del  $CO_2$  por la base mineral, la solución que  
sale contiene la sal inerte, el  $CO_2$  desprendido y el oxí-  
geno en el caso de una reacción anódica de oxidación del  
25 agua. Estos dos gases pueden ser eliminados de la solución  
por cualquier procedimiento conocido de decantación.

30 Después de separar del oxígeno eventual y del  $CO_2$ ,  
la solución que solo contiene la sal indiferente se inyec-  
ta entonces en el compartimiento catódico en el que se rea-  
liza la regeneración de la base mineral (acompañada de la

372840



1        formación de hidrógeno en el caso de una reacción catódica de reducción del agua). La solución que sale del compartimiento catódico contiene entonces la sal indiferente, la base regenerada (y eventualmente hidrógeno que puede ser retirado de la solución por cualquier procedimiento conocido de decantación). La solución que entonces solo contiene la base mineral regenerada y la sal indiferente, puede ser introducida en la columna de extracción del CO<sub>2</sub>.

5  
10        Las Figuras 1, 2, 2bis y 3, ilustran diversos métodos, no limitativos, de puesta en práctica del invento.

      La Figura 1 corresponde al caso en el que los dos electrodos son alimentados por un generador de corriente continua.

15        La Figura 2 corresponde a un caso intermedio en el que también se alimentan los dos electrodos con un generador de corriente continua pero en el que se realiza simultáneamente una combustión de hidrógeno a través de un ánodo poroso, procediendo ventajosamente dicho hidrógeno del compartimiento catódico.

20        La Figura 2bis ilustra la asociación de varias células que funcionan siguiendo el principio de la célula de la Figura 2.

      La Figura 3 ilustra el caso de un funcionamiento en pila de combustible.

25        Para una mejor comprensión del procedimiento del presente invento, podemos referirnos a la Figura 1 que representa un esquema de realización en el caso de la utilización de una célula electroquímica en la que tienen lugar las reacciones de oxidación y reducción del agua. La forma de separación de los diferentes gases de la solución no ha

30

372840



1969

1        sido precisada, estando entendido que el procedimiento des-  
crito en el presente invento no debe estar limitado al em-  
pleo de uno u otro tipo de separación.

5        El montaje de la Figura 1 comprende una columna de  
absorción del  $\text{CO}_2$  (2) y una célula electrolítica (9) pro-  
vista de un separador constituido por una membrana catióni-  
ca (6) y alimentada por el generador (16).

10        La columna (2) está alimentada por una parte con gas  
que contiene  $\text{CO}_2$  por el conducto (1) y por otra parte con  
una solución acuosa de base MOH que contiene simultáneamen-  
te una sal MX como la definida anteriormente, a través del  
conducto (3). El gas purificado sale por el conducto (4).  
La solución acuosa carbonatada procedente de la zona de  
absorción de  $\text{CO}_2$  por la base MOH pasa por el conducto (5)  
15        al compartimiento anódico (10) donde se produce un despren-  
dimiento de oxígeno sobre el ánodo (12), acompañado de una  
reducción del pH. Regulando convenientemente la intensi-  
dad de electrolisis y el caudal de la solución carbonatada,  
el pH de la solución a la salida del compartimiento (10)  
20        se encuentra en un valor tal que por lo menos una parte  
del carbonato se ha descompuesto con liberación de  $\text{CO}_2$ . Es-  
te  $\text{CO}_2$  y el oxígeno son separados en (7) y evacuados por  
la línea (17), mientras que la solución empobrecida (o des-  
provista) en carbonato, pero que contiene todavía la sal  
indiferente MX, es inyectada de nuevo por el conducto (18)  
25        al compartimiento catódico (11) de la célula (9). La reac-  
ción de desprendimiento de hidrógeno que se realiza en el  
cátodo (13) provoca la formación de iones  $\text{OH}^-$  y el paso  
de los cationes  $\text{M}^+$  del compartimiento anódico al compar-  
timiento catódico. Por lo tanto, la solución resulta recar-  
30



1 gada de base y, después de la separación del hidrógeno en  
(8), es enviada de nuevo a la columna de absorción (2).  
El hidrógeno es evacuado por el conducto (19). Con este  
montaje es necesario aplicar una tensión de electrolisis  
5 que, según la naturaleza de los electrodos, la resistencia  
eléctrica de la membrana y de la solución, se encuentra  
alrededor de 3-4 voltios. Si la membrana utilizada presen-  
ta una buena selectividad catiónica, el gasto de energía  
será del orden de 200 watios por mol de CO<sub>2</sub> eliminado.

10 Según un modo preferido de puesta en práctica del  
procedimiento del presente invento, como el representado  
por la Figura 2, es posible evitar la producción, con fre-  
cuencia molesta, de oxígeno e hidrógeno, utilizandotdavía  
una cantidad de electricidad menor para una misma eficacia.  
15 La forma preferida de puesta en práctica consiste en uti-  
lizar una célula electroquímica (9) cuyo ánodo (12) es un  
electrodo de gas del tipo de los utilizados en la oxida-  
ción del hidrógeno en las pilas de combustible. En una ins-  
talación de este tipo, el hidrógeno formado en el cátodo  
20 es enviado, después de la separación en (8), al comparti-  
miento (20), sobre la cara posterior del ánodo (12) a tra-  
vés del cual se difunde para ir a oxidarse en contacto con  
el electrolito, con consumo de iones OH<sup>-</sup>. El gas del con-  
ducto (17) no contiene entonces prácticamente oxígeno y  
25 está constituido de forma casi exclusiva por CO<sub>2</sub>.

Utilizando este procedimiento, es posible emplear  
un montaje que comprenda por lo menos dos células electro-  
químicas como las representadas en la Figura 2, unidas una  
a otra. En una instalación de este tipo y tal como está  
30 representada en la Figura 2bis, las células están unidas



372840

1 eléctricamente en serie, efectuándose la circulación de la  
solución de extracción en paralelo. La transferencia del  
hidrógeno del cátodo al ánodo se realiza simplemente me-  
5 diante la utilización de un electrodo poroso como el (21)  
común a dos compartimientos vecinos, teniendo dicho elec-  
trodo una cara que funciona como ánodo y otra que funcio-  
na como cátodo; el reciclado del hidrógeno ya no es nece-  
sario nada más que entre los dos electrodos extremos. Con  
este tipo de montaje, la tensión de electrolisis es solo  
10 del orden de 1 voltio, siendo el consumo de energía eléc-  
trica alrededor de 50 watios por mol de CO<sub>2</sub> eliminado.

Otro modo de puesta en práctica del procedimiento  
que permite evitar la producción de oxígeno y de hidrógeno  
utilizando todavía una cantidad de electricidad menor para una mis-  
15 ma eficacia, consiste, de forma análoga al modo de puesta  
en práctica anterior, en reciclar el oxígeno desprendido  
en el ánodo sobre el cátodo poroso donde es reducido. De  
la misma forma que en el Ejemplo anterior, la utilización  
de bielectrodos en montajes que comprenden más de dos cé-  
lulas montadas eléctricamente en serie permite evitar el  
20 reciclado del oxígeno excepto entre los electrodos situa-  
dos en los dos extremos del conjunto de células.

El procedimiento del presente invento puede ser pue-  
to en práctica mediante otros numerosos montajes muy cono-  
cidos por los especialistas y no debe ser limitado única-  
25 mente a los ejemplos de realización representados en las  
Figuras 1, 2 y 2bis. En efecto, como se ha dicho más arri-  
ba, se puede utilizar cualquier aparato electroquímico que  
se traduzca en una reacción anódica que permita el consumo  
de iones OH<sup>-</sup> necesario para la desorción del CO<sub>2</sub> y en una  
30

372840

24



1 reacción catódica de producción de iones  $\text{OH}^-$  necesaria para la regeneración de la base mineral.

5 Otro ejemplo de puesta en práctica del procedimiento del presente invento es el de la utilización de una pila de combustible cuyo ánodo y cuyo cátodo, separados por una membrana preferiblemente de selectividad catiónica, permiten respectivamente la desorción del  $\text{CO}_2$  y la regeneración de la base mineral. Puede ser utilizado cualquier tipo de pila de combustible que produzca iones  $\text{OH}^-$  en el cátodo y consuma estos mismos iones en el ánodo. Un ejemplo de realización está representado en la Figura 3 en la que la pila utilizada (9) es una pila de hidrógeno-oxígeno. El separador (8) puede ser suprimido, ya que prácticamente no se forma hidrógeno. El gas del conducto (17) es esencialmente  $\text{CO}_2$ . Se utiliza un ánodo poroso (12) alimentado con hidrógeno desde el depósito (14) y un cátodo poroso (13) cuya cara situada hacia el compartimiento (22) está alimentado con oxígeno desde el depósito (15).

15 La pila puede estar conectada a una resistencia eléctrica exterior (23) o a cualquier otro tipo de receptor eléctrico; la energía eléctrica producida puede ser utilizada, por ejemplo, para accionar las diferentes bombas necesarias para la circulación de los fluidos. También puede ponerse la pila en cortocircuito de forma que se obtenga el máximo de corriente eléctrica.

20 El procedimiento de separación de  $\text{CO}_2$  descrito en el presente invento es aplicable a numerosos casos. Por ejemplo, se puede citar la purificación del hidrógeno utilizado para alimentar las pilas de combustible, la separación del  $\text{CO}_2$  del aire para la regeneración de este último, por ejem

25

30



372840



1969

REIVINDICACIONES

1  
5  
10  
15  
20

1. Un procedimiento de separación de dióxido de carbono del gas que lo contiene, en el que el dióxido de carbono es extraído mediante una solución de una base y de una sal de un ácido más fuerte que el ácido carbónico, cuyo procedimiento está caracterizado porque la solución que sale de la extracción, que contiene la base carbonatada y la sal indiferente, es enviada en primer lugar al compartimiento anódico de una célula electroquímica provista de dos compartimientos, uno anódico y otro catódico, separados por una membrana, así como un ánodo y un cátodo entre los que se establece una diferencia de potencial; y caracterizado porque la solución, después de la eliminación del dióxido de carbono liberado en el compartimiento anódico, atraviesa el compartimiento catódico de dicha célula y finalmente es enviada de nuevo a la zona de extracción del gas carbónico, a título de solución de extracción.

20

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la diferencia de potencial se establece mediante un generador exterior de corriente continua.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la diferencia de potencial es el resultado del funcionamiento de la célula electroquímica como generador de corriente continua y desemboca en un circuito exterior.

25

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que, cuando se libera oxígeno en el ánodo, éste se separa de la solución antes del paso de esta última al compartimiento catódico.

30

5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que, cuando se libera hidrógeno en el cátodo, éste es

372840



1 separado de la solución antes del reenvío de la misma a la zona de extracción del  $\text{CO}_2$ .

6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la membrana es una membrana no selectiva.

5 7. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la membrana es una membrana selectiva catiónica.

8. Un procedimiento según la Reivindicación 5, en el que después de la separación el hidrógeno es enviado al ánodo donde se oxida de nuevo.

10 9. Un procedimiento según la Reivindicación 8, en el que se utiliza una instalación constituida por lo menos por dos células como la descrita en la Reivindicación 8, estando unidos eléctricamente los diferentes electrodos en serie, siendo estos electrodos porosos y del tipo de electrodo de pila de combustible, sirviendo el cátodo de una célula como ánodo de la célula siguiente y siendo transferido el hidrógeno desprendido en uno de estos cátodos al ánodo siguiente gracias a la estructura porosa de estos electrodos.

20 10. Un procedimiento según la Reivindicación 4, en el que el oxígeno es enviado, después de la separación, al cátodo donde es reducido.

25 11. Un procedimiento según la Reivindicación 1, según el cual el cátodo y el ánodo constituyen los electrodos de una pila de combustible.

30 12. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones precedentes, en el que la solución es una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino y de una sal formada por un metal alcalino y un ácido más fuerte que el ácido carbónico.

372840



1969

1

13. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO DE SEPARACION DE DIOXIDO DE CARBONO DEL GAS QUE LO CONTIENE".

5

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva, que consta de catorce páginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

Madrid, 24 de octubre 1969

BERNARDO UNGRIA

10

p.p.  
*[Handwritten signature]*

15

20

25

30



372840



NOV. 1969

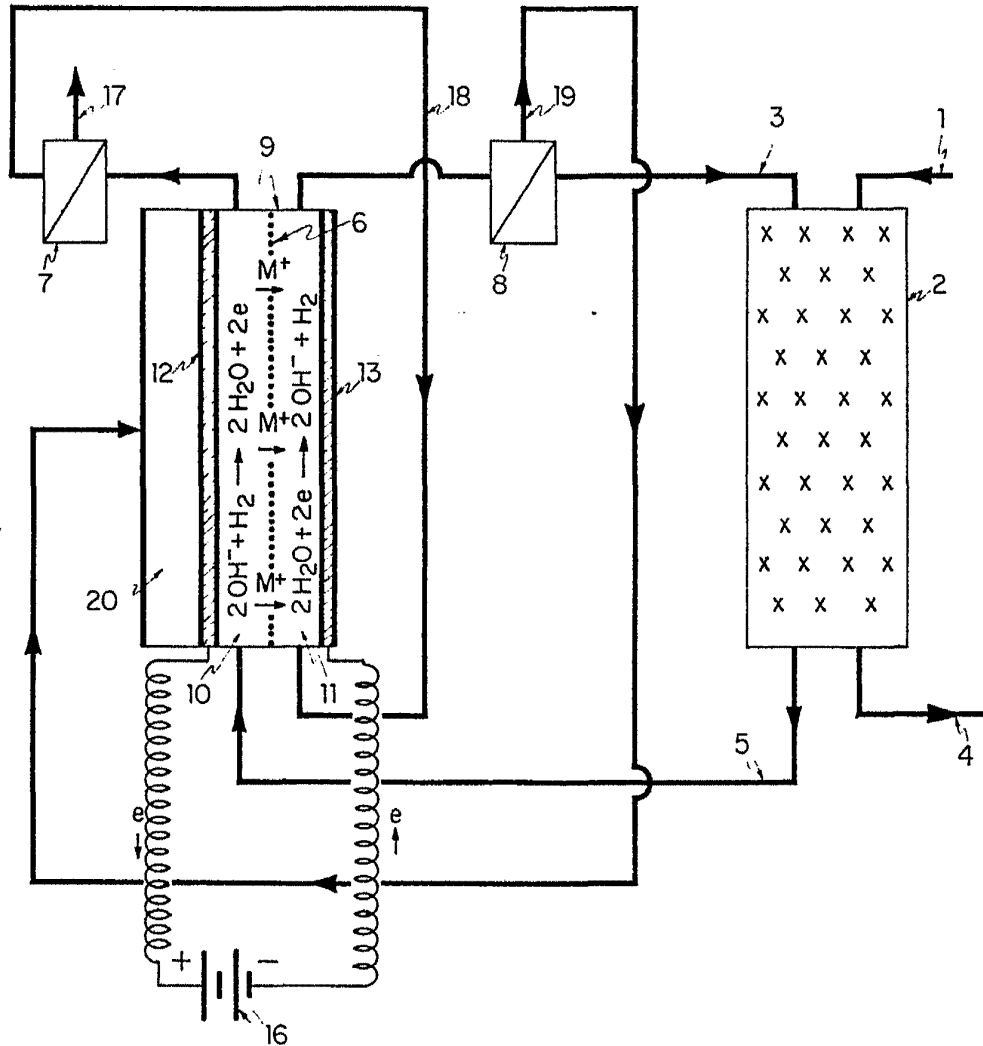


Fig. 2.

**ESCALA VARIABLE**  
 MADRID, 24 DE Octubre DE 1969  
 BERNARDO UNGRÍA  
 P. P.

372840



NOV. 1969

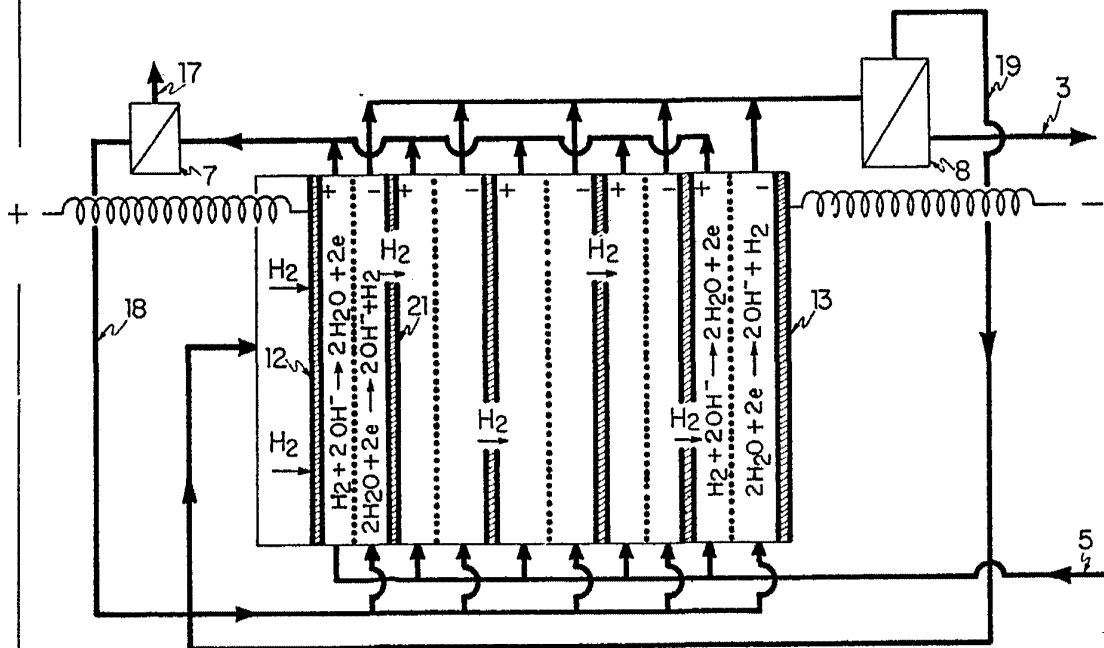


Fig. 2 bis.

ESCALA VARIABLE  
MADRID, 24 DE Octubre DE 19 69  
BERNARDO UNGRÍA

372840



NOV. 1969

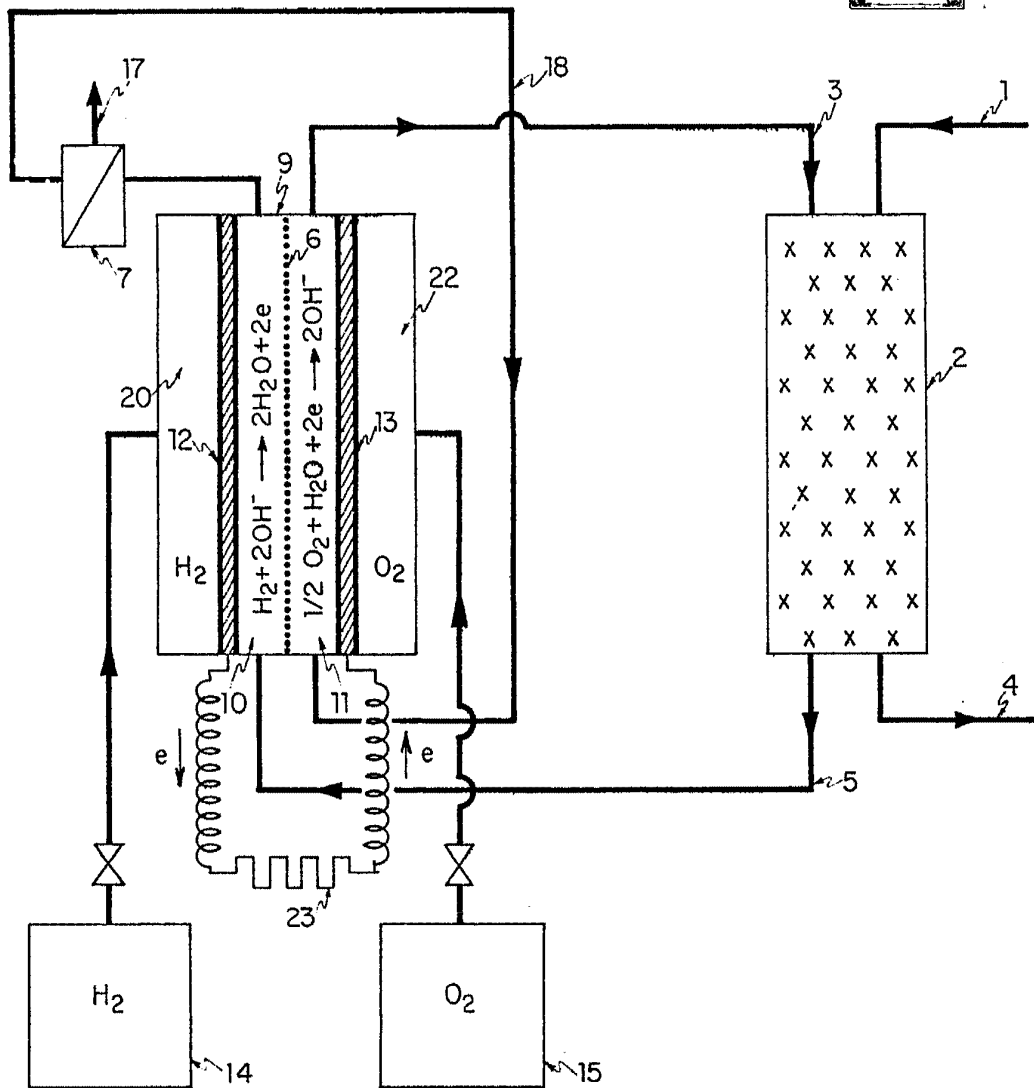


Fig. 3.

ESCALA VARIABLE  
 MADRID, 24 DE Octubre DE 19 69  
 BERNARDO UNGRIA