



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 324 181**

51 Int. Cl.:  
**C01B 31/20** (2006.01)  
**B01D 53/60** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06255984 .4**  
96 Fecha de presentación : **22.11.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1790614**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.05.2007**

54 Título: **Purificación de dióxido de carbono.**

30 Prioridad: **28.11.2005 US 287640**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**31.07.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**31.07.2009**

73 Titular/es: **Air Products and Chemicals, Inc.**  
**7201 Hamilton Boulevard**  
**Allentown, Pennsylvania 18195-1501, US**

72 Inventor/es: **Allam, Rodney John;**  
**White, Vincent y**  
**Miller, Edwin John**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 324 181 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Purificación de dióxido de carbono.

5 El presente invento se refiere a un método para la retirada de uno o más contaminantes seleccionados del grupo que consiste en dióxido de azufre (“SO<sub>2</sub>”) y NO<sub>x</sub> del dióxido de carbono gaseoso. El invento tiene una aplicación particular en la purificación del gas de combustión dióxido de carbono de un procedimiento de combustión de oxí-  
combustible, por ejemplo, en una central eléctrica de carbón pulverizado en la que el combustible carbonoso o hi-  
drocarbúrico que contiene azufre, se combustiona en una caldera para producir vapor para la generación de energía  
10 eléctrica.

El término “NO<sub>x</sub>” quiere decir al menos un compuesto de óxido de nitrógeno seleccionado del grupo que consiste en óxido nítrico (“NO”) y dióxido de nitrógeno (“NO<sub>2</sub>”).

15 Se ha demostrado que una de las principales causas del calentamiento global es el aumento en la contaminación de los gases de efecto invernadero en la atmósfera debido a efectos antropológicos. El principal gas de efecto invernadero que se está emitiendo, dióxido de carbono (“CO<sub>2</sub>”), ha aumentado en concentración en la atmósfera de 270 ppm antes de la revolución industrial a la cifra actual de 378 ppm. Aumentos adicionales en la concentración de CO<sub>2</sub> son inevitables hasta que se frenen las emisiones de CO<sub>2</sub>. Las principales fuentes de emisión de CO<sub>2</sub> antro-  
pológico son las centrales eléctricas alimentadas con combustibles fósiles y de los vehículos alimentados por petró-  
leo.

25 El uso de combustibles fósiles es necesario para continuar produciendo las cantidades de energía eléctrica que las naciones requieren para sostener sus economías y estilos de vida. Hay, por lo tanto, una necesidad de inventar medios eficientes por los que el CO<sub>2</sub> pueda capturarse de las centrales eléctricas que queman combustible fósil, así que pueda almacenarse en vez de ser ventilado a la atmósfera. El almacenaje puede ser en una formación geológica tal como un acuífero salino o un campo petrolífero agotado o una formación de gas natural. Alternativamente, el CO<sub>2</sub> podría usarse para aumentar la recuperación del petróleo.

30 El procedimiento de combustión del oxícombustible busca mitigar los efectos perjudiciales de las emisiones de CO<sub>2</sub> produciendo un gas producto de la combustión neta que consiste en CO<sub>2</sub> y vapor de agua combustionando un combustible carbonoso o hidrocarbúrico en oxígeno puro. Este procedimiento daría como resultado una ausencia de nitrógeno en el gas de combustión, junto con una temperatura de combustión muy alta que no sería práctica en un horno o caldera. Para moderar la temperatura de combustión, parte de la corriente de gas de combustión se recicla, después se enfría, y se devuelve al quemador.

35 Un procedimiento del oxícombustible para capturar CO<sub>2</sub> a partir de una caldera eléctrica de carbón pulverizado se describe en un documento titulado “Oxy-combustion processes for CO<sub>2</sub> capture from advanced supercritical PF and NGCC power plants” (Dillon *et al*; presentado en GHGT-7, Vancouver, Sept 2004), cuya descripción se incorpora en este contexto por referencia.

40 La combustión de oxícombustible produce un producto de CO<sub>2</sub> bruto que contiene contaminantes tales como vapor de agua, “inertes” que incluyen oxígeno molecular de la combustión en exceso (O<sub>2</sub>), nitrógeno molecular (N<sub>2</sub>) y argón (Ar) obtenidos a partir del oxígeno usado, cualquier fuga de aire en el sistema y gases ácidos tales como trióxido de azufre (SO<sub>3</sub>), dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), cloruro de hidrógeno (HCl), óxido nítrico (NO) y dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) producidos como productos de oxidación de los componentes en el combustible o por combinación de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> a alta temperatura. Las concentraciones exactas de las impurezas gaseosas presentes en el gas de combustión dependen de la composición del combustible, del nivel de N<sub>2</sub> en la cámara de combustión, de la temperatura de combustión y del diseño del quemador y del horno.

45 En general, el producto CO<sub>2</sub> final se producirá como una corriente de fluido a alta presión para descargar en una tubería para su eliminación. El CO<sub>2</sub> debe secarse para evitar la corrosión de la tubería de acero al carbono. Los niveles de impureza del CO<sub>2</sub> no deben arriesgar la integridad del lugar de almacenaje geológico, particularmente si el CO<sub>2</sub> se va a usar para aumentar la recuperación del petróleo y el transporte y la eliminación no deben infringir los tratados y regulaciones nacionales e internacionales que gobiernan el transporte y eliminación de las corrientes de gas.

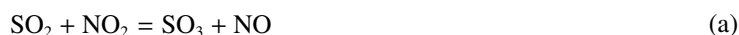
50 Es, por lo tanto, necesario purificar el CO<sub>2</sub> impuro de la caldera o horno para retirar el vapor de agua, trióxido de azufre y dióxido de azufre (“SO<sub>x</sub>”), óxido nítrico y dióxido de nitrógeno (“NO<sub>x</sub>”), impurezas gaseosas solubles tal como HCl, y gases “inertes” tales como O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y Ar para producir un producto de CO<sub>2</sub> final que será adecuado para la eliminación.

55 En general, la técnica anterior en el área de la captura de CO<sub>2</sub> que usa el procedimiento de oxícombustible se ha concentrado hasta ahora en la retirada del SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub> aguas arriba del sistema de compresión del CO<sub>2</sub> que usa la última tecnología actual. La retirada del SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> se basa en los esquemas de desulfuración del gas de combustión tales como el lavado con una suspensión de carbonato cálcico seguido por una oxidación del aire que produce yeso y una reducción del NO<sub>x</sub> que usa una variedad de técnicas tales como quemadores de NO<sub>x</sub> bajo, sobrecocción o que usan agentes reductores tales como amoníaco o urea a temperatura elevada con o sin catalizadores. La retirada convencional de SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> que usa tecnologías de desulfuración y reducción del NO<sub>x</sub> se describe en “Oxyfuel Combustion For

## ES 2 324 181 T3

Coal-Fired Power Generation With CO<sub>2</sub> Capture - Opportunities And Challenges” (Jordal *et al*; GHGT-7, Vancouver, 2004). Tal procedimiento podría aplicarse a calderas de carbón convencionales.

5 Se ha desarrollado un procedimiento por Tyco Labs., Inc. para la conversión del SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub>, presentes en el gas residual de las calderas alimentadas con combustibles fósiles, en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HNO<sub>3</sub> concentrados y se describe en un informe titulado “Development of the catalytic chamber process for the manufacture of sulphuric and nitric acids from waste flue gases” (Keilin *et al*; número de contrato PH86-68-75; preparado para la oficina de la agencia de protección del medio ambiente de EE.UU. de los programas del aire 1967 a 1969). El procedimiento de Tyco se basa en el procedimiento de la cámara de plomo para la fabricación de ácido sulfúrico. En este procedimiento el SO<sub>2</sub> se oxida a  
10 SO<sub>3</sub> por reacción con NO<sub>2</sub> (véase la ecuación (a));



15 Esta reacción sigue por la disolución del SO<sub>3</sub> en agua para forma ácido sulfúrico (véase la ecuación (b));



20 El NO se reoxida a NO<sub>2</sub> por reacción con el oxígeno presente en el gas de combustión (véase la ecuación (c));



25 El NO<sub>x</sub> actúa como un catalizador en fase gaseosa.

Este procedimiento no sería normalmente factible a presión atmosférica y con las bajas concentraciones de NO<sub>x</sub> presentes.

30 Un problema adicional sería la cinética demasiado lenta de la etapa de oxidación del NO. El procedimiento de Tyco supera este problema de dos maneras. Primero, aumenta la concentración de NO<sub>2</sub> en el gas residual por un factor de alrededor de 100 reciclando una corriente de gas rica en NO<sub>2</sub> que se mezcla con el gas residual antes de la oxidación del SO<sub>2</sub> y de la producción de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. El H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se recupera en un lavador a alta temperatura, que permite a la mayor parte del vapor de agua en el gas residual pasar a través del equipo sin condensación, produciendo un ácido de alrededor del  
35 80% de concentración. El NO<sub>2</sub> y NO se hacen reaccionar con el ácido sulfúrico para formar ácido nitrosilo sulfúrico, así que alrededor del 90% del NO<sub>x</sub> presente en el gas de combustión se retira junto con prácticamente todo el SO<sub>x</sub> (véase la ecuación (d)).



40 En segundo lugar, la lenta oxidación del NO a NO<sub>x</sub> se acelera pasando el ácido nitrosilo sulfúrico a través de una torre rectificadora que se arrastra por una pequeña corriente lateral de la alimentación del gas de combustión que proporciona el O<sub>2</sub> necesario para la oxidación del NO neto a NO<sub>2</sub>. La reacción de oxidación en la torre rectificadora se ayuda por un catalizador de carbono activo que circula en la fase líquida.

Hay una necesidad de un método mejorado para la retirada del SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> del dióxido de carbono gaseoso, particularmente del gas de combustión de dióxido de carbono producido en un procedimiento de combustión de oxícombustible tal como el implicado en una caldera eléctrica de carbón pulverizado.

50 Según el primer aspecto del presente invento, se proporciona un método para la retirada de al menos una parte de uno o más contaminantes seleccionados del grupo que consiste en SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> del dióxido de carbono gaseoso, comprendiendo dicho método:

55 mantener dicho dióxido de carbono gaseoso a presión(es) elevada(s) en presencia de oxígeno molecular (“O<sub>2</sub>”) y agua y, cuando el SO<sub>2</sub> se va a retirar, el NO<sub>x</sub>, durante el tiempo suficiente para convertir el SO<sub>2</sub> en ácido sulfúrico y/o el NO<sub>x</sub> en ácido nítrico; y

60 separar dicho ácido sulfúrico y/o ácido nítrico de dicho dióxido de carbono gaseoso para producir un gas de dióxido de carbono pobre en NO<sub>x</sub> y libre de SO<sub>2</sub>

en el que dicha(s) presión(es) elevada(s) es (son) al menos alrededor de 0,3 MPa (alrededor de 3 bar).

65 Según un segundo aspecto del presente invento, se proporciona un aparato para la retirada de uno o más contaminantes seleccionados del grupo que consiste en SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> del dióxido de carbono gaseoso, comprendiendo dicho aparato:

un compresor para elevar la presión del dióxido de carbono gaseoso;

## ES 2 324 181 T3

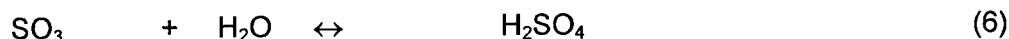
al menos un dispositivo de contacto líquido/gas a contracorriente para lavar dicho dióxido de carbono gaseoso con agua a presión elevada en presencia de oxígeno molecular y, cuando el SO<sub>2</sub> se va a retirar, el NO<sub>x</sub>, durante el tiempo suficiente para convertir el SO<sub>2</sub> en ácido sulfúrico y/o el NO<sub>x</sub> en ácido nítrico;

5 medios de conducción para alimentar el dióxido de carbono gaseoso a presión elevada desde dicho compresor a o a cada dispositivo de contacto gas/líquido respectivo; y

medios de conducción para reciclar la disolución acuosa de ácido sulfúrico y/o la disolución acuosa de ácido nítrico a o a cada dispositivo de contacto gas/líquido respectivo.

10 El método retira típicamente al menos sustancialmente todo (y normalmente todo) de cualquier contaminante SO<sub>2</sub> y el volumen, normalmente alrededor del 90% de cualquier NO<sub>x</sub>.

15 Las reacciones que tienen lugar entre el SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, NO y NO<sub>2</sub> cuando el CO<sub>2</sub> impuro (que contiene estos compuestos) se mantiene a una presión elevada (es decir, mayor que la presión atmosférica) son:



30 Estas reacciones pueden describirse como sigue:

- La reacción (1) es en fase gaseosa, controlada cinéticamente;
- La reacción (2) es en fase gaseosa, controlada en el equilibrio con cinética rápida;
- La reacción (3) es en fase líquida, controlada cinéticamente;
- La reacción (4) es en fase líquida, controlada en el equilibrio con cinética rápida;
- La reacción (5) es en fase gaseosa, controlada en el equilibrio con cinética rápida; y
- La reacción (6) es en disolución en la fase acuosa que puede diseñarse en un contactor para ser un procedimiento rápido.

45 Las reacciones (1) y (3) tienen velocidades de reacción que limitan el procedimiento de conversión, mientras que las reacciones (2), (4) y (5) se consideran por ser suficientemente rápidas sin limitar el procedimiento.

50 La reacción (1) se ha estudiado ampliamente y se ha establecido bien como una reacción homogénea de tercer orden con una constante de velocidad  $k \text{ (L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}\text{)} = 1,2 \times 10^3 e^{530/T}$  con T en grados Kelvin. La velocidad,  $-d[\text{NO}]/dt = 2k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$ , es de tercer orden y así, proporcional a la presión para la tercera energía. Además, la velocidad de reacción aumenta cuando disminuye la temperatura. Los inventores se han dado cuenta que la relación entre presión y temperatura para la velocidad de conversión puede usarse para retirar eficazmente el SO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> del dióxido de carbono gaseoso.

55 Los inventores han encontrado que la velocidad de la reacción (1) no se vuelve útil hasta que la presión ha aumentado hasta al menos alrededor de 3 bar (alrededor de 0,3 MPa) y preferentemente de 10 bar a 50 bar (1 MPa a 5 MPa), por ejemplo, en un tren de compresión del CO<sub>2</sub> donde el gas se ha enfriado en el refrigerador intermedio o postenfriador del compresor. Al menos una parte de la compresión es preferentemente adiabática.

60 La temperatura exacta a la que el gas se enfría determina la cantidad de vapor de agua presente en el gas CO<sub>2</sub> resultante y por lo tanto, la cantidad de vapor de agua que condensa en, por ejemplo, una torre depuradora de ácido. El exceso de ácido se retira a una concentración determinada por la temperatura de funcionamiento, la presión y los niveles de H<sub>2</sub>O y SO<sub>2</sub> presentes en la corriente de CO<sub>2</sub> cruda.

65 Las reacciones (1) y (5) juntas son el procedimiento de la cámara de plomo para la fabricación de ácido sulfúrico, catalizado por NO<sub>2</sub>. La reacción (5) se conoce por ser rápida y así, se considera por estar limitado el equilibrio. Las reacciones (1) a (4) son parte del procedimiento del ácido nítrico y así, son bien conocidas.

## ES 2 324 181 T3

Los inventores se han dado cuenta que las reacciones anteriormente mencionadas proporcionan un camino al  $\text{SO}_2$  para ser retirado como  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y al  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$  para ser retirados como  $\text{HNO}_3$  proporcionaron que los componentes reactivos se proporcionen con suficiente tiempo de contacto después de la elevación de la presión del  $\text{CO}_2$  bruto (o impuro). El tiempo de contacto (o “de retención”) determina el grado de conversión del  $\text{SO}_2$  a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y del  $\text{NO}_x$  a  $\text{HNO}_3$ . Un tiempo “de retención” total de no más de 60 segundos es normalmente suficiente para la conversión máxima de  $\text{SO}_2/\text{NO}_x$ .

Los dispositivos de contacto gas/líquido a contracorriente tales como las columnas o torres depuradoras permiten un mezclado profundo del agua con el  $\text{SO}_3$  y después con el  $\text{NO}_2$  para retirar continuamente estos componentes del gas, permitiendo así reacciones para continuar hasta que al menos se retire sustancialmente todo el  $\text{SO}_2$ , junto con el volumen del  $\text{NO}_x$ . Tales dispositivos son adecuados para proporcionar el tiempo de contacto requerido para la(s) conversión(es). No se formará ni  $\text{HNO}_2$  ni  $\text{HNO}_3$  hasta que todo el  $\text{SO}_2$  se haya consumido. El  $\text{NO}_2$  formado por la lenta reacción (1) se consumirá por la rápida reacción (5) antes de que la lenta reacción 3 pueda producir  $\text{HNO}_2$  y  $\text{HNO}_3$ .

Sin estar presente el  $\text{SO}_2$ , las reacciones (1)-(4) vuelven al procedimiento del ácido nítrico. Una pequeña cantidad de agua ayuda también al camino de la reacción empujando la reacción (3) hacia la derecha.

El oxígeno molecular (“ $\text{O}_2$ ”) requerido para las conversiones puede añadirse al dióxido de carbono gaseoso. Sin embargo, está presente normalmente una cantidad de oxígeno molecular en el dióxido de carbono gaseoso, por ejemplo, cualquier exceso de oxígeno molecular usado en un procedimiento de combustión de oxicomcombustible. El agua está normalmente presente en el dióxido de carbono gaseoso, por ejemplo, habiéndose producido en un procedimiento de combustión de oxicomcombustible.

El dióxido de carbono gaseoso se lava normalmente con agua en al menos un dispositivo de contacto gas/líquido a contracorriente para producir un gas de dióxido de carbono pobre en  $\text{NO}_x$ , libre de  $\text{SO}_2$  y una disolución acuosa de ácido sulfúrico y/o una disolución acuosa de ácido nítrico. Las disoluciones acuosas ácidas están normalmente diluidas. Al menos una parte de cada disolución acuosa se recicla preferentemente a o a cada dispositivo de contacto gas/líquido respectivo. Cuando el dispositivo de contacto es una columna o torre depuradora, la disolución se recicla a la parte superior de la columna o torre. La(s) parte(s) reciclada(s) de o de cada disolución acuosa se bombean normalmente a presión(es) más altas para producir disolución(es) bombeada(s) que se enfrían después antes del reciclado.

En realizaciones preferidas en las que el dióxido de carbono gaseoso comprende  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$ , el método comprende convertir el  $\text{SO}_2$  en ácido sulfúrico a una primera presión elevada y convertir el  $\text{NO}_x$  en ácido nítrico a una segunda presión elevada que es mayor que la primera presión elevada. Una parte del  $\text{NO}_x$  puede convertirse en ácido nítrico a la primera presión elevada. Por ejemplo, si la concentración de la alimentación del  $\text{SO}_2$  es suficientemente baja, podría haber más ácido nítrico que ácido sulfúrico producido a la primera presión elevada.

En estas realizaciones, el método comprende normalmente:

lavar el dióxido de carbono gaseoso con agua a dicha primera presión elevada en un primer dispositivo de contacto gas/líquido a contracorriente para producir gas dióxido de carbono libre de  $\text{SO}_2$  y una disolución acuosa de ácido sulfúrico;

comprimir al menos una parte del gas dióxido de carbono libre de  $\text{SO}_2$  a la segunda presión elevada; y

lavar al menos una parte del gas dióxido de carbono libre de  $\text{SO}_2$  con agua a la segunda presión elevada en un segundo dispositivo de contacto gas/líquido a contracorriente para producir gas dióxido de carbono pobre en  $\text{NO}_x$ , libre de  $\text{SO}_2$  y una disolución acuosa de ácido nítrico. Al menos una parte de la disolución acuosa de ácido sulfúrico se recicla normalmente al primer dispositivo de contacto gas/líquido, opcionalmente después del bombeo y/o enfriamiento. Al menos, una parte de la disolución acuosa de ácido nítrico se recicla normalmente al segundo dispositivo de contacto gas/líquido, opcionalmente después del bombeo y/o enfriamiento.

El calor de compresión puede retirarse por intercambio de calor indirecto con un refrigerante. El refrigerante es preferentemente agua de alimentación para una caldera de oxicomcombustible, por ejemplo, la caldera que produce el dióxido de carbono gaseoso.

En realizaciones en las que el o cada dispositivo de contacto es una columna de contacto gas/líquido o una torre depuradora, una corriente de agua de una fuente externa puede inyectarse en la parte superior del o de cada dispositivo de contacto. El agua inyectada en la parte superior de una primera columna de contacto gas/líquido aseguraría que no se transportaría ácido aguas abajo para corroer el aparato tal como el (los) compresor(es). El agua inyectada en la parte superior de una segunda columna de contacto gas/líquido aumenta la conversión de  $\text{NO}_x$  en ácido nítrico para un tiempo de contacto y velocidad de reciclado dados.

La primera presión elevada es normalmente de 10 bar a 20 bar (1 MPa a 2 MPa) y es preferentemente alrededor de 15 bar (alrededor de 1,5 MPa). Cuando el dióxido de carbono gaseoso se comprime a la primera presión elevada, tal compresión es preferentemente adiabática.

## ES 2 324 181 T3

La segunda presión elevada es normalmente de 25 bar a 35 bar (2,5 MPa a 3,5 MPa) y es preferentemente alrededor de 30 bar (alrededor de 3 MPa).

5 El tiempo de contacto del gas dióxido de carbono y agua en los dispositivos de contacto gas/líquido se conoce como tiempo de residencia. El dióxido de carbono gaseoso tiene preferentemente un tiempo de residencia en el primer dispositivo de contacto gas/líquido de 2 segundos a 20 segundos. El gas dióxido de carbono libre de SO<sub>2</sub> tiene preferentemente un tiempo de residencia en el segundo dispositivo de contacto gas/líquido de 2 segundos a 20 segundos.

10 Una de las ventajas de las realizaciones preferidas del presente invento es que el método trabaja con concentraciones de NO<sub>x</sub> tan bajas como 300 ppm. La concentración de NO<sub>x</sub> en el dióxido de carbono gaseoso es preferentemente de 300 ppm a 10.000 ppm. En realizaciones en las que el dióxido de carbono gaseoso no comprende NO<sub>x</sub> como contaminante, el método comprende adicionalmente añadir al dióxido de carbono gaseoso al menos la mínima cantidad de NO<sub>x</sub> requerida para convertir dicho SO<sub>2</sub> en ácido sulfúrico. En aquellas realizaciones, la cantidad de NO<sub>x</sub> añadida es preferentemente de 300 ppm a 10.000 ppm.

15 La temperatura a la que el dióxido de carbono gaseoso se mantiene a dicha(s) presión(es) elevada(s) para convertir SO<sub>2</sub> en ácido sulfúrico y/o NO<sub>x</sub> en ácido nítrico normalmente no es más que alrededor de 80°C y preferentemente no más que alrededor de 50°C. En realizaciones preferidas, la temperatura no es menor que alrededor de 0°C y es preferentemente de alrededor de 0°C a 50°C. Lo más preferentemente, la temperatura es casi ambiental, por ejemplo, 20 alrededor de 30°C.

25 El método es adecuado para purificar corrientes de dióxido de carbono de cualquier fuente, proporcionó que las corrientes contengan SO<sub>x</sub> y/o NO<sub>x</sub> como contaminantes. Sin embargo, el método tiene una aplicación particular cuando se integra con un procedimiento de combustión de oxicomcombustible. En realizaciones preferidas, el dióxido de carbono gaseoso crudo se produce en un procedimiento de combustión de oxicomcombustible y se lava con agua para retirar partículas sólidas y componentes solubles en agua produciendo así dióxido de carbono gaseoso, normalmente a alrededor de la presión atmosférica. El dióxido de carbono gaseoso se comprime después, preferentemente adiabáticamente, a presión(es) elevada(s).

30 Cuando se produce el dióxido de carbono gaseoso en un procedimiento de combustión de oxicomcombustible, el procedimiento implica normalmente la combustión de al menos un combustible que contiene azufre seleccionado del grupo que consiste en combustible carbonoso o combustible hidrocarbúrico, en un gas que consiste esencialmente en oxígeno molecular y, opcionalmente, gas de combustión reciclado del procedimiento de combustión.

35 Puede procesarse adicionalmente al menos una parte del gas dióxido de carbono pobre en NO<sub>x</sub>, libre de SO<sub>2</sub>. En esta conexión, el gas normalmente se seca, se purifica para retirar componentes "inertes", y se comprime a una presión de la tubería de 80 bar a 250 bar (8 MPa a 25 MPa). El gas puede almacenarse después en formaciones geológicas o usarse en una recuperación del petróleo mejorada. En realizaciones preferidas, el gas se seca en un secador desecante y después se enfría a una temperatura cerca de su punto triple en el que "inertes" tales como O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y Ar se retiran en la fase gaseosa. El procedimiento permite que la pérdida de CO<sub>2</sub> con la corriente de gas inerte se minimice fijando 40 la presión del gas de alimentación en un nivel alto apropiado en el intervalo de 20 bar a 40 bar (2 MPa a 4 MPa). Se describe un procedimiento de retirada de "inertes" adecuado en un documento titulado "Oxyfuel conversion of heaters and boilers for CO<sub>2</sub> capture" (Wilkinson *et al*; Segunda Conferencia Nacional en la Retención de Carbón; 5 a 8 de mayo 2003; Washington, DC), cuya descripción se incorpora en este contexto por referencia. Este procedimiento lleva 45 a puridades del CO<sub>2</sub> de alrededor de 95 a 98% y recuperaciones del CO<sub>2</sub> del 90% a 95%.

En realizaciones preferidas, el SO<sub>2</sub> se convierte en ácido sulfúrico y/o el NO<sub>x</sub> en ácido nítrico en inter-etapas de un tren de compresión de dióxido de carbono. Cuando el gas se lava con agua, estas realizaciones tienen la ventaja que el agua también enfría el gas para retirar el calor de compresión.

50 El método para la retirada del SO<sub>2</sub> y del NO<sub>x</sub> del dióxido de carbono gaseoso producido en un procedimiento de combustión del oxicomcombustible, comprende preferentemente

55 lavar el dióxido de carbono crudo producido en el procedimiento de combustión del oxicomcombustible con agua para retirar las partículas sólidas y los componentes solubles en agua produciendo así el dióxido de carbono gaseoso;

60 comprimir adiabáticamente al menos una parte del dióxido de carbono gaseoso para producir dióxido de carbono gaseoso a una primera presión elevada;

65 lavar el dióxido de carbono gaseoso con agua a la primera presión elevada en un primer dispositivo de contacto gas/líquido a contracorriente para producir gas dióxido de carbono libre de SO<sub>2</sub> y una disolución acuosa de ácido sulfúrico, reciclándose al menos una parte de dicha disolución acuosa de ácido sulfúrico al primer dispositivo de contacto gas/líquido;

comprimir al menos una parte del gas dióxido de carbono libre de SO<sub>2</sub> para producir gas dióxido de carbono libre de SO<sub>2</sub> a una segunda presión elevada; y

## ES 2 324 181 T3

lavar el gas dióxido de carbono libre de SO<sub>2</sub> con agua a una segunda presión elevada en un segundo dispositivo de contacto gas/líquido a contracorriente para producir gas dióxido de carbono pobre en NO<sub>x</sub>, libre de SO<sub>2</sub> y una disolución acuosa de ácido nítrico, reciclándose al menos una parte de la disolución acuosa de ácido nítrico al segundo dispositivo de contacto gas/líquido.

5

Cuando el método se integra con un procedimiento de combustión de oxicomcombustible que usa carbón como combustible, estará presente mercurio en el dióxido de carbono gaseoso basado en composiciones de carbón típicas. Una ventaja adicional del presente invento es que, como se produce ácido nítrico, cualquier mercurio elemental o compuestos de mercurio presentes en el dióxido de carbono gaseoso se retirarán también como mercurio elemental en la fase vapor y se convertirán en nitrato de mercurio y los compuestos de mercurio reaccionarán fácilmente con ácido nítrico. Las concentraciones de ácido nítrico típicas en el procedimiento serán suficientes para retirar todo el mercurio de la corriente de dióxido de carbono, tanto por reacción como por disolución.

10

El aparato del presente invento proporciona la retirada de uno o más contaminantes seleccionados del grupo que consiste en SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> del dióxido de carbono gaseoso. El aparato comprende:

15

un compresor para elevar la presión del dióxido de carbono gaseoso;

20

al menos un dispositivo de contacto gas/líquido a contracorriente para lavar el dióxido de carbono gaseoso con agua a presión elevada en presencia de oxígeno molecular y, cuando el SO<sub>2</sub> se retira, el NO<sub>x</sub>, durante el tiempo suficiente para convertir el SO<sub>2</sub> en ácido sulfúrico y/o el NO<sub>x</sub> en ácido nítrico;

25

medios de conducción para alimentar el dióxido de carbono gaseoso a presión elevada desde el compresor al o a cada dispositivo de contacto gas/líquido respectivo; y

medios de conducción para reciclar la disolución acuosa de ácido sulfúrico y/o la disolución acuosa de ácido nítrico al o a cada dispositivo de contacto gas/líquido respectivo.

En realizaciones preferidas, el aparato para la retirada de los contaminantes SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> del dióxido de carbono gaseoso, en el que el oxígeno molecular está presente en el dióxido de carbono gaseoso, comprende:

30

un primer compresor para comprimir dióxido de carbono gaseoso a una primera presión elevada;

35

un primer dispositivo de contacto gas/líquido a contracorriente para lavar el dióxido de carbono gaseoso con agua a una primera presión elevada durante el tiempo suficiente para producir gas dióxido de carbono libre de SO<sub>2</sub> y una disolución acuosa de ácido sulfúrico;

40

medios de conducción para alimentar dicho dióxido de carbono gaseoso a una primera presión elevada desde el primer compresor al primer dispositivo de contacto gas/líquido; y

medios de conducción para reciclar la disolución acuosa de ácido sulfúrico a la primera columna de contacto gas/líquido;

45

un segundo compresor para comprimir al menos una parte del gas dióxido de carbono libre de SO<sub>2</sub> a una segunda presión elevada que es mayor que la primera presión elevada;

50

un segundo dispositivo de contacto gas/líquido a contracorriente para lavar el gas dióxido de carbono libre de SO<sub>2</sub> con agua a la segunda presión elevada durante el tiempo suficiente para producir gas dióxido de carbono pobre en NO<sub>x</sub>, libre de SO<sub>2</sub> y una disolución acuosa de ácido nítrico;

medios de conducción para alimentar el gas dióxido de carbono libre de SO<sub>2</sub> a dicha segunda presión elevada desde el segundo compresor al segundo dispositivo de contacto gas/líquido; y

55

medios de conducción para reciclar la disolución acuosa de ácido nítrico al segundo dispositivo de contacto gas/líquido.

En realizaciones preferidas del aparato, el primer y segundo compresor son etapas de un tren de compresión de dióxido de carbono.

El invento se describirá ahora por medio del ejemplo solo y con referencia a la Figura 1 que se acompaña que es una representación esquemática (o diagrama de flujo) de una realización preferida del presente invento.

60

Refiriéndose a la Figura 1, el gas de combustión neto de un horno alimentado con oxicomcombustible (no mostrado) se enfría a 30°C y el agua condensada y los componentes solubles se retiran para producir una corriente 1 de dióxido de carbono impuro. Podría usarse una torre de contacto directo (no mostrada) a este respecto. El dióxido de carbono impuro comprende oxígeno molecular y agua, junto con contaminantes SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>. Las proporciones de contaminantes SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> en el dióxido de carbono impuro dependen de la composición del combustible usado en el horno alimentado con oxicomcombustible.

65

## ES 2 324 181 T3

La corriente 1 se comprime después a una primera presión elevada de alrededor de 15 bar absoluto (“bara”) (alrededor de 1,5 MPa) en un compresor adiabático axial K101 para producir una corriente 2 de dióxido de carbono impuro comprimido. La corriente 2 está a una temperatura de alrededor de 308°C y se usa para precalentar el agua de alimentación de la caldera (no mostrada) por intercambio de calor indirecto en el intercambiador de calor E101 para producir una corriente 3 de dióxido de carbono enfriado que se enfría después adicionalmente en el intercambiador de calor E102 por intercambio de calor indirecto contra una corriente de condensado (no mostrada) para producir una corriente 4 de dióxido de carbono enfriado adicionalmente. El agua de alimentación de la caldera calentada y las corrientes de condensado (no mostrado) se devuelven a la caldera de oxcombustible (no mostrada). La corriente 4 se enfría después por intercambio de calor indirecto contra una corriente de agua de refrigeración (no mostrada) en el intercambiador de calor E103 para producir una corriente 5 de dióxido de carbono a una temperatura de alrededor de 30°C.

Los intercambiadores de calor E101, E102 y E103 proporcionan suficiente tiempo de contacto entre los contaminantes, el oxígeno molecular y el agua para convertir una parte del contaminante SO<sub>2</sub> en las corrientes de dióxido de carbono impuro 3, 4 y 5 en ácido sulfúrico.

La corriente 5 se alimenta a la parte inferior de la primera columna C101 que pone en contacto el gas/líquido a contracorriente. La corriente 11 de gas dióxido de carbono libre de SO<sub>2</sub> se retira de la parte superior de la columna C101 y la corriente 6 de la disolución acuosa de ácido sulfúrico (que también contiene ácido nítrico) se retira de la base de la columna C101.

La columna C101 proporciona el tiempo de contacto suficiente entre el gas ascendente y el líquido descendente para la conversión del resto del contaminante SO<sub>2</sub> para producir ácido sulfúrico. El tiempo de contacto es también suficiente para que una parte del contaminante NO<sub>x</sub> se convierta en ácido nítrico. El tiempo de contacto en la columna C101 se calcula dejando la conversión completa de SO<sub>x</sub> en ácido sulfúrico, junto con la conversión en ácido nítrico de una parte del contaminante NO<sub>x</sub>. Reduciendo el tiempo de contacto en la columna C101 se reduciría, primero, la cantidad de NO<sub>x</sub> convertido en ácido nítrico y, después, se reduciría la cantidad de SO<sub>2</sub> convertido en ácido sulfúrico.

La corriente 6 se divide en dos partes. Una primera parte 7 puede concentrarse adicionalmente (no mostrado) o puede neutralizarse por reacción con carbonato cálcico para producir yeso (no mostrado). El ácido nítrico presente en la parte 7 se convertiría en nitrato cálcico soluble en tal reacción de neutralización. Una segunda parte 8 se bombea en la bomba P101 para producir una corriente bombeada 9 de una disolución acuosa de ácido sulfúrico que se enfría después por intercambio de calor indirecto contra el agua refrigerante (no mostrado) en el intercambiador de calor E104 para producir una corriente 10 de una disolución acuosa de ácido sulfúrico bombeada, enfriada. El intercambiador de calor E104 retira el calor de la reacción producida por las reacciones de conversión exotérmicas en la columna C101. La corriente 10 se recicla a la parte superior de la columna C101.

El agua puede inyectarse (no mostrado) en la parte superior de la columna C101 en una sección empacada separada (no mostrada), esto debería ser necesario para asegurar que no se transporten gotas de ácido aguas abajo de la columna C101 en la corriente 11.

El diagrama de flujo representado en la Figura 1 muestra la secuencia de enfriamiento entre el compresor K101 y la columna C101. La condensación sucederá probablemente en el intercambiador E102. Si tal condensación se considera que es un tema de corrosión, podría colocarse un servicio extra en el intercambiador E104 en el circuito de reciclado dejando que el gas a 15 bar (1,5 MPa) de la corriente 5 entre en la columna C101 por encima de su temperatura de condensación.

La corriente 11 no contiene SO<sub>x</sub> y se reduce el contenido de NO<sub>x</sub>. La corriente 11 se comprime hasta alrededor de 30 bar (alrededor de 3 MPa) en el compresor K102 para producir una corriente 12 de gas dióxido de carbono libre de SO<sub>2</sub> comprimido. Aumentando la presión de la corriente 11 del gas dióxido de carbono libre de SO<sub>2</sub>, la corriente aumenta adicionalmente la velocidad de conversión del NO<sub>x</sub> en ácido nítrico.

El calor de compresión generado por el compresor K102 en la corriente 12 se retira por intercambio de calor indirecto en el intercambiador de calor E105 para producir una corriente de gas dióxido de carbono libre de SO<sub>2</sub> comprimido y enfriado.

La corriente 13 se alimenta a la base de una segunda columna de contacto gas/líquido a contracorriente. El gas libre de SO<sub>2</sub> asciende por la columna C102 en contacto directo con el agua descendente. Una corriente 20 de gas dióxido de carbono pobre en NO<sub>x</sub>, libre de SO<sub>2</sub>, se retira de la parte superior de la columna C102 y una corriente 14 de una disolución acuosa de ácido nítrico se retira de la base de la columna C102.

La columna C102 proporciona el tiempo de contacto entre el gas ascendente y el líquido descendente para la conversión del volumen del contaminante NO<sub>x</sub> sobrante para producir ácido nítrico.

La corriente 14 de una disolución acuosa de ácido nítrico se divide en dos partes. Una primera parte 15 se retira y una segunda parte 16 se bombea en la bomba P102 para producir una corriente 17 de una disolución de ácido nítrico bombeada que en cambio se enfría por intercambio de calor indirecto en el intercambiador de calor E106 que retira calor de la reacción producido al convertir el NO<sub>x</sub> en ácido nítrico en la columna C102 para producir una corriente 18

## ES 2 324 181 T3

de una disolución de ácido nítrico bombeada y enfriada. La corriente 18 se recicla a la parte superior de la columna C102.

5 Una corriente 19 de agua fresca se inyecta en la parte superior de la columna C102. Aunque este agua diluye el ácido nítrico, su adición aumenta la conversión del  $\text{NO}_x$  en ácido nítrico para un tiempo de contacto de la columna y velocidad de reciclado dados.

10 Todo el contaminante  $\text{SO}_2$  y la mayor parte, por ejemplo, alrededor de 90% del contaminante  $\text{NO}_x$  en el gas de combustión generado en el procedimiento de combustión del oxicomcombustible se retira usando este procedimiento para producir la corriente 20 de dióxido de carbono pobre en  $\text{NO}_x$ , libre de  $\text{SO}_2$ . La corriente 20 puede ahora tratarse adicionalmente si se requiere. Por ejemplo, la corriente 20 puede secarse (no mostrado) y pueden retirarse el oxígeno molecular, nitrógeno molecular e “inertes” de argón (no mostrado) para producir gas dióxido de carbono purificado que puede comprimirse después a una presión de la tubería de 80 bar a 250 bar (8 MPa a 25 MPa) para su almacenaje o eliminación.

15 El procedimiento puede usarse para purificar el gas de combustión de un procedimiento de combustión de oxicomcombustible que tiene una alta concentración de contaminante  $\text{SO}_2$ . Tales altas concentraciones de contaminante  $\text{SO}_2$  pueden ser debidas al procedimiento de combustión de oxicomcombustible que usa carbón, que contiene altos niveles de azufre, como el combustible. Adicional o alternativamente, las altas concentraciones de contaminante  $\text{SO}_2$  pueden ser debidas a que no hay retirada de  $\text{SO}_2$  (o  $\text{NO}_x$ ) separado, aplicada aguas abajo del procedimiento de combustión pero antes de la compresión en el compresor K101.

20 Es concebible que una central eléctrica existente, convertida en combustión de oxicomcombustible, tuviera retirada de  $\text{SO}_2$  y/o  $\text{NO}_x$ . También es posible que pudiera usarse carbón con menos azufre. En cualquier caso, la cantidad de  $\text{SO}_2$  a ser convertida en la columna C101 sería menor. Por lo tanto, el tiempo de contacto en la columna C101 necesitaría ser solo mínimo para asegurar que se retire el ácido nítrico en la columna C102. Alternativamente, la columna C101 podría diseñarse para retirar las cantidades requeridas de  $\text{NO}_x$ , haciendo así la columna redundante C102 que debería después sustituirse por un recipiente de separación sencillo para retirar el líquido condensado.

30 En la versión más sencilla del diagrama de flujo, ambas columnas C101 y C102 podrían ser recipientes de separación sencillos que dejen retirar el líquido condensado (ácido diluido). Ya que esto no proporcionaría la duración del tiempo de contacto que las columnas de contacto directo proporcionarían, la conversión del  $\text{NO}_x$  en ácido nítrico se reduciría a niveles que pueden requerir un tratamiento adicional de los gases que no se ventilan a la atmósfera. Una opción adicional es eliminar el intercambiador de calor E105 y llevar a cabo la retirada del calor de compresión en la columna C102, con el calor siendo retirado por el intercambiador de calor E106 al agua de refrigeración o al precalentamiento del condensado.

35 Una ventaja adicional del presente invento es que cualquier compuesto de mercurio o mercurio elemental presente en el gas de combustión de dióxido de carbono de la central eléctrica será retirado cuantitativamente por reacción con ácido nítrico en la columna C101 y/o columna C102.

### Ejemplo

45 Las simulaciones por ordenador de la realización del presente invento ejemplificadas en la Figura 1 se han llevado a cabo para la purificación del gas de combustión de la combustión de oxicomcombustible que contiene bajas y altas concentraciones de azufre.

50 La Tabla 1 representa el calor y balance de masa para las corrientes del procedimiento relevante para el caso de “bajo azufre”.

55 La Tabla 2 representa el calor y balance de masa para las corrientes del procedimiento relevante en el caso de “alto azufre”.

60

65

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

Número de corriente	Temperatura																			
	1	2	3	4	5	7	9	10	11	12	13	15	17	18	19	20				
Presión	30,00	307,67	185,00	50,00	35,66	48,06	46,06	30,00	30,06	63,67	20,90	25,64	25,64	30,00	30,00	25,88				
	1,01 (0,1)	15 (1,5)	15 (1,5)	15 (1,5)	15 (1,5)	15 (1,5)	15 (1,5)	15 (1,5)	15 (1,5)	30 (3)	30 (3)	30 (3)	30 (3)	30 (3)	30 (3)	30 (3)				
Caudal	148,66	148,66	148,66	148,66	148,66	5,63	130,36	130,36	143,02	143,02	143,02	1,54	110,29	110,29	1,50	142,88				
Composición																				
AR	2,7401	2,7401	2,7404	2,7442	2,7598	0,0000	0,0000	0,0000	2,9124	2,9124	2,9124	0,0013	0,0013	0,0013	0,0000	2,9105				
CO <sub>2</sub>	71,2638	71,2638	71,2723	71,3715	71,7718	0,0335	0,0335	0,0335	75,7437	75,7437	75,7437	0,9792	0,9792	0,9792	0,0000	75,6733				
N <sub>2</sub>	16,9177	15,9177	15,9185	15,9417	16,0311	0,0002	0,0002	0,0002	16,9186	16,9186	16,9186	0,0044	0,0044	0,0044	0,0000	16,9078				
NO	4136,7452	4136,7452	4136,6834	4144,4443	4167,6820	0,1226	0,1226	0,1226	71,2045	71,2045	71,2045	0,0342	0,0342	0,0342	0,0000	8,1626				
NO <sub>2</sub>	1,4474	1,4474	0,0001	0,0000	0,0000	0,0165	0,0165	0,0165	0,0591	0,0591	0,0591	0,0011	0,0011	0,0011	0,0000	0,0070				
O <sub>2</sub>	4,7227	4,7227	4,7194	4,6795	4,6186	0,0000	0,0000	0,0000	4,3328	4,3328	4,3328	0,0020	0,0020	0,0020	0,0000	4,3253				
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000				
HNO <sub>3</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	8,6087	8,6087	8,6087	0,0314	0,0314	0,0314	1,6380	1,6380	1,6380	0,0000	0,0000				
HNO <sub>2</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0035	0,0035	0,0035	0,0000	0,0000	0,0000	0,0010	0,0010	0,0010	0,0000	0,0000				
SO <sub>2</sub>	682,0640	682,0640	674,1874	582,3298	211,6383	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000				
H <sub>2</sub> O	4,2589	4,2589	4,2524	4,1656	3,8150	75,7983	75,7983	75,7983	0,0540	0,0540	0,0540	97,3741	97,3741	97,3741	100,0000	0,1823				
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,1008	0,4753	15,5558	15,5558	15,5558	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000				

TABLA 1

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

Número de corriente	1 2 3 4 5 7 9 10 11 12 13 15 17 18 19 20																			
	Temperatura °C																			
Presión	30,00	307,30	185,00	50,00	35,53	68,10	68,10	30,00	30,00	30,09	93,66	20,00	25,89	25,89	30,00	30,00	30,00	30,00	28,95	
	1,01 (0,1)	15 (1,5)	15 (1,5)	15 (1,5)	15 (1,5)	15 (1,5)	15 (1,5)	15 (1,5)	15 (1,5)	15 (1,5)	30 (3)	30 (3)	30 (3)	30 (3)	30 (3)	30 (3)	30 (3)	30 (3)	30 (3)	
Caudal	150,60	150,60	150,60	150,60	150,60	7,99	130,36	130,36	130,36	142,61	142,61	142,61	1,61	110,29	110,29	110,29	1,50	142,51	142,51	
Composición																				
AR	2,7173	2,7173	2,7176	2,7213	2,7362	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	2,8249	2,9249	2,9249	0,0009	0,0009	0,0009	0,0009	0,0000	0,0000	2,9230	
CO <sub>2</sub>	70,6708	70,6708	70,6790	70,7751	71,1643	0,0446	0,0446	0,0446	0,0446	76,0687	76,0687	76,0687	0,8085	0,8085	0,8085	0,8085	0,8085	0,8085	76,0027	
N <sub>2</sub>	15,7852	15,7852	15,7870	16,8085	15,8954	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	16,9913	16,9913	16,9913	0,0034	0,0034	0,0034	0,0034	0,0034	0,0034	16,9807	
NO	4102,3231	4102,3231	4104,2307	4109,8117	4132,4137	0,2158	0,2158	0,2158	0,2158	86,9226	86,9226	86,9226	0,0354	0,0354	0,0354	0,0354	0,0354	0,0354	86,8980	
NO <sub>2</sub>	1,4353	1,4353	0,0000	0,0000	0,0000	0,0197	0,0197	0,0197	0,0197	0,0496	0,0496	0,0496	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013	0,0088	
O <sub>2</sub>	4,6834	4,6834	4,6801	4,6412	4,4834	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	3,9236	3,9236	3,9236	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013	3,9154	
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
HNO <sub>3</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0768	0,0768	0,0768	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
HNO <sub>2</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0042	0,0042	0,0042	0,0042	0,0000	0,0000	0,0000	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013	0,0000	
SO <sub>2</sub>	1473,3661	1473,3661	1465,8141	1377,1532	1018,0818	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
H <sub>2</sub> O	4,2596	4,2596	4,2523	4,1675	3,8237	58,8148	58,8148	58,8148	58,8148	0,0058	0,0058	0,0058	85,5246	85,5246	85,5246	85,5246	100,0000	0,0000	0,1772	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0000	0,0000	0,0077	0,0984	0,4656	33,5840	33,5840	33,5840	33,5840	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	

TABLA 2

## ES 2 324 181 T3

Por todas las especificaciones, el término “medios” en el contexto de medios para llevar a cabo una función, se destina a referirse a al menos un dispositivo adaptado y/o construido para llevar a cabo esa función. Por ejemplo, “medios de conducción” es una disposición de conductos adaptados y construidos para transferir un fluido. La(s) tubería(s) o red de tuberías se ejemplifican en la presente solicitud.

5

Se apreciará que el invento no se limita a los detalles descritos anteriormente con referencia a las realizaciones preferidas, pero esas numerosas modificaciones y variaciones pueden hacerse sin apartarse del alcance del invento como se define en las siguientes reivindicaciones.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

# ES 2 324 181 T3

## REIVINDICACIONES

1. Un método para la retirada de al menos una parte de uno o más contaminantes seleccionados del grupo que  
5 consiste en SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> del dióxido de carbono gaseoso (1, 2, 3, 4, 5, 11, 12, 13), comprendiendo dicho método:
- mantener dicho dióxido de carbono gaseoso (5, 13) a presión(es) elevada(s) en presencia de oxígeno mole-  
cular ("O<sub>2</sub>") y agua y, cuando se va a retirar el SO<sub>2</sub>, el NO<sub>x</sub>, durante el tiempo suficiente para convertir el  
10 SO<sub>2</sub> en ácido sulfúrico (6) y/o el NO<sub>x</sub> en ácido nítrico (14); y
- separar dicho ácido sulfúrico (6) y/o ácido nítrico (14) de dicho dióxido de carbono gaseoso (5, 13) para  
15 producir gas dióxido de carbono pobre en NO<sub>x</sub>, libre de SO<sub>2</sub> (20), en el que dicha(s) presión(es) elevada(s)  
es al menos 0,3 MPa (alrededor de 3 bar).
2. Un método según la reivindicación 1, en el que dicho oxígeno molecular está presente en el dióxido de carbono  
gaseoso.
3. Un método según la reivindicación 1 o reivindicación 2, que comprende lavar dicho dióxido de carbono gaseoso  
20 (5, 13) con agua en al menos un dispositivo de contacto gas/líquido a contracorriente (C101, C102) para producir  
dicho gas dióxido de carbono pobre en NO<sub>x</sub>, libre de SO<sub>2</sub> (20) y una disolución acuosa de ácido sulfúrico (6) y/o una  
disolución acuosa de ácido nítrico (14).
4. Un método según la reivindicación 3, que comprende reciclar (8, 9, 10, 16, 17, 18) al menos una parte de la o de  
25 cada disolución acuosa (6, 14) al o a cada dispositivo de contacto gas/líquido respectivo (C101, C102).
5. Un método según la reivindicación 4, que comprende bombear (P101, P102) dicha(s) parte(s) de la o de cada  
disolución acuosa a presión(es) más alta(s) para producir disolución(es) bombeada(s) (9, 17) y enfriar (E104, E106)  
dicha(s) disolución(es) bombeada(s) antes del reciclado.
6. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho dióxido de carbono gaseoso  
30 comprende SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>, comprendiendo dicho método convertir (C101) SO<sub>2</sub> en ácido sulfúrico a una primera presión  
elevada y convertir (C102) NO<sub>x</sub> en ácido nítrico a una segunda presión elevada que es mayor que la primera presión  
elevada.
7. Un método según la reivindicación 6 que comprende:
- 35 lavar dicho dióxido de carbono gaseoso (5) con agua a dicha primera presión elevada en un primer dispo-  
sitivo de contacto gas/líquido a contracorriente (C101) para producir gas dióxido de carbono libre de SO<sub>2</sub>  
40 (11) y una disolución acuosa de ácido sulfúrico (6);
- comprimir (K102) al menos una parte de dicho gas dióxido de carbono libre de SO<sub>2</sub> (11) a la segunda  
presión elevada; y
- 45 lavar al menos una parte de dicho gas dióxido de carbono libre de SO<sub>2</sub> (13) con agua a dicha segunda  
presión elevada en un segundo dispositivo de contacto gas/líquido a corriente (C102) para producir gas  
dióxido de carbono pobre en NO<sub>x</sub>, libre de SO<sub>2</sub> (20) y una disolución acuosa de ácido nítrico (14).
8. Un método según la reivindicación 7 que comprende reciclar al menos una parte (8, 9, 10) de dicha disolución  
50 acuosa de ácido sulfúrico (6) al primer dispositivo de contacto gas/líquido (C101), opcionalmente después del bombeo  
(P101) y/o enfriamiento (E104).
9. Un método según la reivindicación 7 o reivindicación 8 que comprende reciclar al menos una parte (16, 17, 18)  
55 de dicha disolución acuosa de ácido nítrico (14) al segundo dispositivo de contacto gas/líquido (C102), opcionalmente  
después del bombeo (P102) y/o enfriamiento (E106).
10. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que se inyecta una corriente (19) de agua a la  
parte superior del segundo dispositivo de contacto (C102).
- 60 11. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, en el que la primera presión elevada es de 1 MPa a  
2 MPa (10 bar a 20 bar).
12. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, en el que la segunda presión elevada es de 2,5 MPa  
65 a 3,5 MPa (25 bar a 35 bar).
13. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 12, en el que dicho dióxido de carbono gaseoso (5)  
tiene un tiempo de residencia en el primer dispositivo de contacto gas/líquido (C101) de 2 segundos a 20 segundos.

## ES 2 324 181 T3

14. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 13, en el que dicho gas dióxido de carbono libre de SO<sub>2</sub> (13) tiene un tiempo de residencia en el segundo dispositivo de contacto gas/líquido de 2 segundos a 20 segundos.

5 15. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho dióxido de carbono gaseoso (1) no comprende NO<sub>x</sub> como contaminante, comprendiendo dicho método añadir a dicho dióxido de carbono gaseoso, al menos la cantidad mínima de NO<sub>x</sub> requerida para convertir dicho SO<sub>2</sub> en ácido sulfúrico.

10 16. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la concentración de NO<sub>x</sub> en dicho dióxido de carbono gaseoso (5) es de 300 ppm a 10.000 ppm.

17. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura a la que dicho dióxido de carbono gaseoso (5, 13) se mantiene a dicha(s) presión(es) elevada(s) para convertir SO<sub>2</sub> en ácido sulfúrico y/o NO<sub>x</sub> en ácido nítrico no es más que alrededor de 80°C.

15 18. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho dióxido de carbono gaseoso (1) se comprime adiabáticamente (K101) a la(s) presión(es) elevada(s).

20 19. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el dióxido de carbono gaseoso crudo se produce en un procedimiento de combustión de oxicomcombustible y se lava con agua para retirar partículas sólidas y componentes solubles en agua, produciendo así dicho dióxido de carbono gaseoso (1).

25 20. Un método según la reivindicación 19, en el que el procedimiento de combustión de oxicomcombustible implica la combustión de al menos un combustible que contiene azufre seleccionado entre el combustible carbonoso o combustible hidrocarbúrico, en un gas que consiste esencialmente en oxígeno molecular y, opcionalmente, gas de combustión reciclado del procedimiento de combustión.

21. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el SO<sub>2</sub> se convierte en ácido sulfúrico y/o el NO<sub>x</sub> en ácido nítrico en inter-etapas de un tren de compresión de dióxido de carbono (K101, K102).

30 22. Un aparato para la retirada de uno o más contaminantes seleccionados del grupo que consiste en SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> del dióxido de carbono gaseoso (1, 2, 3, 4, 5, 11, 12, 13), comprendiendo dicho aparato:

al menos un compresor (K101, K102) para elevar la presión del dióxido de carbono gaseoso (1, 11);

35 al menos un dispositivo de contacto gas/líquido a contracorriente (C101, C102) para lavar dicho dióxido de carbono gaseoso (5, 13) con agua a presión elevada en presencia de oxígeno molecular y, cuando el SO<sub>2</sub> se va a retirar, NO<sub>x</sub>, durante el tiempo suficiente para convertir el SO<sub>2</sub> en ácido sulfúrico (6) y/o el NO<sub>x</sub> en ácido nítrico (14);

40 medios de conducción (2, 3, 4, 5, 11, 12, 13) para alimentar dióxido de carbono gaseoso a presión elevada desde dicho(s) compresor(es) (K101, K102) a o cada dispositivo de contacto gas/líquido respectivo (C101, C102); y

45 medios de conducción (6, 8, 9, 10, 14, 16, 17, 18) para reciclar una disolución acuosa de ácido sulfúrico y/o una disolución acuosa de ácido nítrico a o a cada dispositivo de contacto gas/líquido respectivo (C101, C102).

50 23. Un aparato según la reivindicación 22, para la retirada de los contaminantes SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> del dióxido de carbono gaseoso (1, 2, 3, 4, 5, 11, 12, 13), en el que el oxígeno molecular está presente en dicho dióxido de carbono gaseoso, comprendiendo dicho aparato:

un primer compresor (K101) para comprimir el dióxido de carbono gaseoso (1) a una primera presión elevada;

55 un primer dispositivo de contacto gas/líquido a contracorriente (C101) para lavar dicho dióxido de carbono gaseoso (5) con agua a dicha primera presión elevada durante el tiempo suficiente para producir gas dióxido de carbono libre de SO<sub>2</sub> (11) y una disolución acuosa de ácido sulfúrico (6);

60 medios de conducción (2, 3, 4, 5) para alimentar dicho dióxido de carbono gaseoso a dicha primera presión elevada desde dicho primer compresor (K101) a dicho primer dispositivo de contacto gas/líquido (C101); y

medios de conducción (6, 8, 9, 10) para reciclar una disolución acuosa de ácido sulfúrico a dicha primera columna de contacto gas/líquido (C101);

65 un segundo compresor (K102) para comprimir al menos una parte de dicho gas dióxido de carbono libre de SO<sub>2</sub> (11) a una segunda presión elevada que es mayor que dicha primera presión elevada;

## ES 2 324 181 T3

un segundo dispositivo de contacto gas/líquido a contracorriente (C102) para lavar dicho gas dióxido de carbono libre de SO<sub>2</sub> (13) con agua a dicha segunda presión elevada durante el tiempo suficiente para producir gas dióxido de carbono pobre en NO<sub>x</sub>, libre de SO<sub>2</sub> (20) y una disolución acuosa de ácido nítrico (14);

5

medios de conducción (12, 13) para alimentar dicho gas dióxido de carbono libre de SO<sub>2</sub> a dicha segunda presión elevada desde dicho segundo compresor (K102) a dicho segundo dispositivo de contacto gas/líquido (C102); y

10

medios de conducción (14, 16, 17, 18) para reciclar una disolución acuosa de ácido nítrico a dicho segundo dispositivo de contacto gas/líquido (C102).

24. Un aparato según la reivindicación 23, en el que el primer y segundo compresor (K101, K102) son etapas de un tren de compresión de dióxido de carbono.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

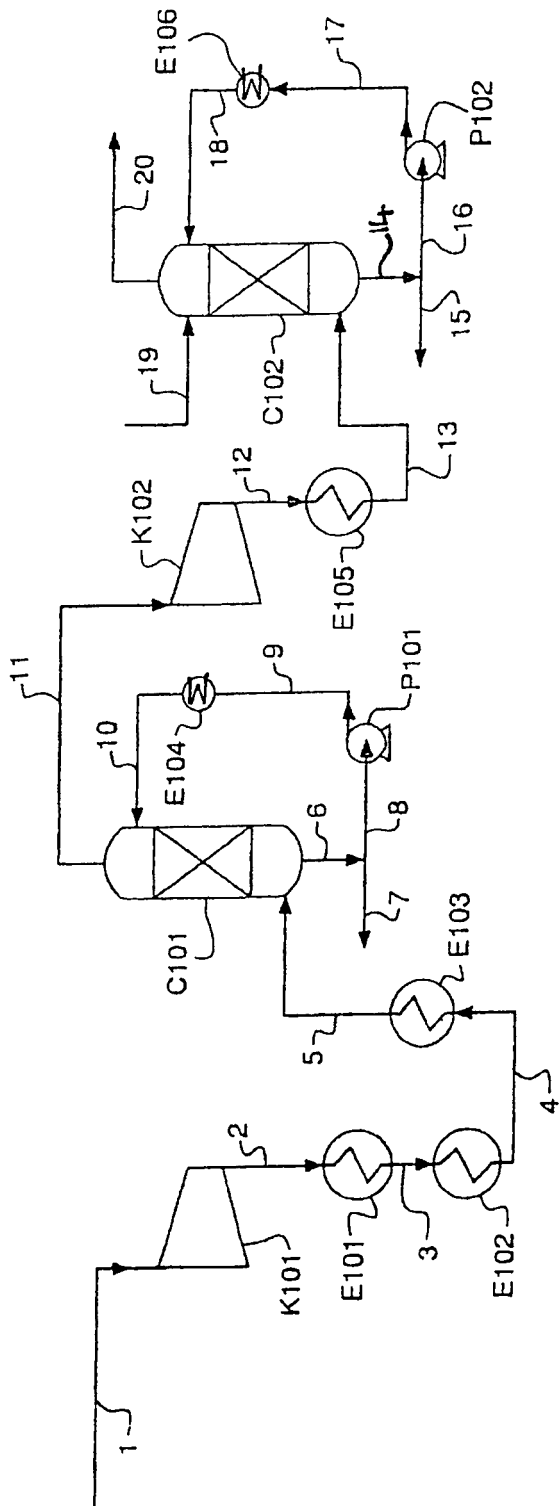


Figura 1